

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-271000  
 (43)Date of publication of application : 02.10.2001

(51)Int.CI. C09B 23/00  
 B41J 2/01  
 B41M 5/00  
 C09B 67/40  
 C09B 67/46  
 C09D 11/00

(21)Application number : 2000-087226

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 27.03.2000

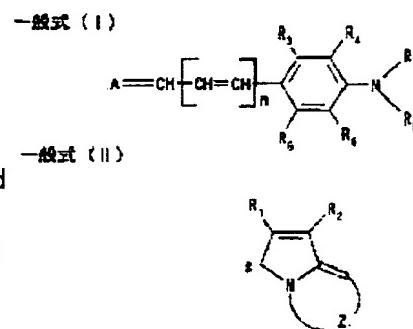
(72)Inventor : MIZUKAWA HIROKI  
 KIMURA KEIZO

## (54) COLORED COMPOSITION, INK FOR INK-JET AND PROCESS FOR INK JET RECORDING

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a colored composition which shows an excellent color reproducibility, heat resistance and light resistance.

**SOLUTION:** The colored composition contains a dye of formula (I) [wherein A is a group of formula (II) [wherein R1 is hydrogen or a substituent; R2 is a substituent; Z1 is a non-metal element required for forming a nitrogen-containing 6-membered heterocyclic ring; and \* represents the position of linkage with a methine group within formula (I)]; R3, R4, R5 and R6 are each independently hydrogen or a substituent; R7 and R8 are each independently hydrogen, an alkyl group, an aryl group, a heterocyclic group, an acyl group, an alkyl sulfonyl group or an aryl sulfonyl group; and n is an integer of 0-3].



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

63362  
(11)特許出願公開番号

特開2001-271000

(P2001-271000A)

(43)公開日 平成13年10月2日 (2001.10.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 9 B 23/00  
B 4 1 J 2/01  
B 4 1 M 5/00  
C 0 9 B 67/40  
67/46

識別記号

F I  
C 0 9 B 23/00  
B 4 1 M 5/00  
C 0 9 B 67/40  
67/46  
C 0 9 D 11/00

テマコト(参考)  
L 2 C 0 5 6  
E 2 H 0 8 6  
4 H 0 5 6  
B 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全49頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-87226(P2000-87226)

(22)出願日 平成12年3月27日 (2000.3.27)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 水川 裕樹  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(72)発明者 木村 桂三  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(74)代理人 100079049  
弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 着色組成物、インクジェット用インク及びインクジェット記録方法

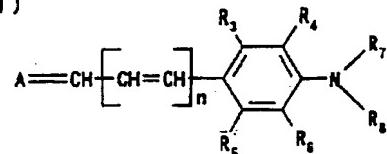
(57)【要約】

【課題】 色再現性に優れ、耐熱性、耐光性に優れる着色組成物を提供する。

【解決手段】 一般式(I)で表わされる染料を含むことを特徴とする着色組成物である。式(I)中、Aは下記一般式(II)で示される基を表わす。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、及びR<sub>6</sub>は各々独立に水素原子又は置換基を表わし、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>は各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表わす。nは0~3の整数を表す。式(II)中、R<sub>1</sub>は水素原子又は置換基を表わし、R<sub>2</sub>は置換基を表わし、Z<sub>1</sub>は含窒素6員複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。\*は一般式(I)中のメチン基と結合する位置を表わす。

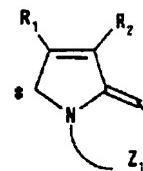
【化1】

一般式(I)



【化2】

一般式(II)



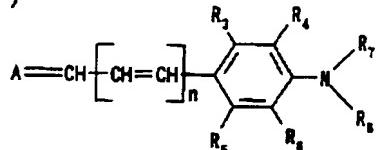
(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式(I)で表わされる油溶性染料を含むことを特徴とする着色組成物。

【化 1】

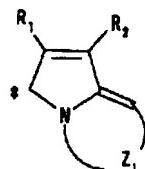
## 一般式(I)



(式中、 $A$ は下記一般式(II)で示される基を表わす。  
 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 及び $R_6$ は各々独立に水素原子又は置換基を表わし、 $R_7$ 及び $R_8$ は各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表わす。 $R_7$ と $R_8$ とが互いに結合して環を形成してもよく、 $R_4$ と $R_7$ 及び $/$ 又は $R_6$ と $R_8$ とが互いに結合して環を形成してもよく、 $R_3$ と $R_4$ 及び $/$ 又は $R_5$ と $R_6$ とが互いに結合して環を形成してもよい。 $n$ は0～3の整数を表す。)

【化 2】

## 一般式(II)

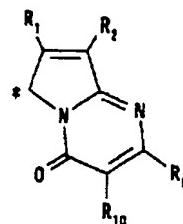


(式中、 $R_1$ は水素原子又は置換基を表わし、 $R_2$ は置換基を表わし、 $Z_1$ は含窒素6員複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。\*は結合位置を表わす。)

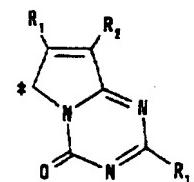
【請求項 2】 一般式(I)における $A$ が下記一般式(III)又は下記一般式(IV)で表わされる基である請求項1に記載の着色組成物。

【化 3】

## 一般式(III)



## 一般式(IV)



(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は前記一般式(II)の $R_1$ 及び $R_2$ と同じ意味の基を表し、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 及び $R_{11}$ は各々独立に水素原子又は置換基を表す。\*は結合位置を表す。)

【請求項 3】 一般式(I)で表される油溶性染料が、水性媒体中に分散されてなる請求項1又は2に記載の着色組成物。

【請求項 4】 沸点が150℃以上であり、かつ25℃における比誘電率が3～12である高沸点有機溶媒に溶解した一般式(I)で表される油溶性染料を水性媒体中に分散してなる染料分散物を含む請求項3に記載の着色組成物。

【請求項 5】 一般式(I)で表される油溶性染料と油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を含有してなる着色微粒子分散物を含む請求項3に記載の着色組成物。

【請求項 6】 着色微粒子分散物が、高沸点有機溶媒を含む請求項5に記載の着色組成物。

【請求項 7】 着色微粒子が、油溶性ポリマー中に油溶性染料が分散されてなる請求項5または6に記載の着色組成物。

【請求項 8】 インク組成物に用いられる請求項1から7までのいずれか1項に記載の着色組成物。

【請求項 9】 請求項1から8までのいずれか1項に記載の着色組成物を含むことを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項 10】 請求項9に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特定の構造からなる油溶性染料を含有する油溶性ポリマーを含む水系の着色微粒子分散物又は高沸点有機溶媒を含む染料分散物を含有する着色組成物、該着色組成物を含有するインクジ

(3)

3

エット用インク、及び該インクジェット用インクを用いたインクジェット記録方法に関するものである。更に詳しくは、色再現性が良く、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な油溶性ポリマーを含む着色微粒子分散物及び高沸点有機溶媒を含む染料分散物を含有する着色組成物、サーマル、圧電、電解又は音響インクジェット方式に好適なインクジェット用インク及びインクジェット記録方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、コンピューターの普及に伴いインクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭でも、紙、フィルム、布等の印字等に広く利用されている。インクジェット用インクとしては、油溶性インク、水性インク、固体状インクが知られているが、これらの中でも、製造容易性、取り扱い性、臭気性、安全性等の点で水性インクが有利であり、水性インクが主流となっている。

【0003】水性インクに水溶性インクを用いるのは、インクの製造が容易、保存安定性に優れる、色調が良好で色濃度が高いという利点があるからである。しかし、一方で水溶性染料は耐水性が悪く、いわゆる普通紙に印字すると滲み(ブリード)を生じ著しく印字品質が低下したり耐光性が悪いといった問題がある。

【0004】そこで、前記の問題を解決する目的で、顔料や分散染料を用いた水性インクが、例えば、特開昭56-157468号、特開平4-18468号、同10-110126号、同10-195355号等の各公報において提案されている。しかし、これらの水性インクの場合、耐水性はある程度向上するものの十分とは言い難く、該水性インク中の顔料や分散染料の分散物の保存安定性に欠け、インク吐出口での目詰まりを起こし易い等の問題点がある。又、これらの水性インクの場合、一般に色相が十分でなく、色調の不十分さに基づく色再現性に問題がある。

【0005】一方、特開昭58-45272号、特開平6-340835、同7-268254号、同7-268257号、同7-268260号の各公報には、ウレタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方法が提案されている。しかしながら、これらの場合、色調の不十分さに基づく色再現性が十分でなく、所望の濃度に染料を内包した時の染料内包ポリマー分散物の分散安定性や耐水性も必ずしも十分でないといった問題がある。

【0006】又、特開平11-286637号には、シアノ染料として、フェノール系、ナフトール系、及びピロロトリアゾール系のアゾメチン染料を用いたインクジェット用インクが開示されているが、これらも又、それぞれに光堅牢性、熱堅牢性、色再現性、染料分散物の分散安定性等の改良が望まれている。

## 【0007】

4

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来のインクにおける欠点を解消し、耐水性、耐光性、保存安定性、色再現性、記録濃度、記録画質等に優れ、紙依存性なく記録し得る着色組成物、該着色組成物を含むインクジェット用インク、及び該インクジェット用インクを用いたインクジェット記録方法を提供することにある。

## 【0008】

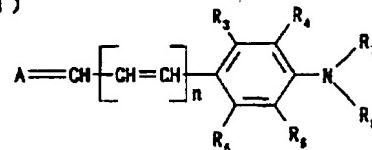
【課題を解決するための手段】本発明の課題は、下記手段より達成された。即ち、

<1> 一般式(I)で表わされる油溶性染料を含むことを特徴とする着色組成物である。

## 【0009】

## 【化4】

## 一般式(I)



20

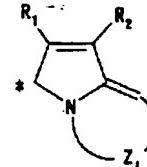
【0010】式中、Aは下記一般式(II)で示される基を表わす。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は各々独立に水素原子又は置換基を表わし、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>は各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表わす。R<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>とが互いに結合して環を形成してもよく、R<sub>4</sub>とR<sub>7</sub>及び/又はR<sub>6</sub>とR<sub>8</sub>とが互いに結合して環を形成してもよく、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>及び/又はR<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>とが互いに結合して環を形成してもよい。nは0～3の整数を表す。

30

## 【0011】

## 【化5】

## 一般式(II)



40

【0012】式中、R<sub>1</sub>は水素原子又は置換基を表わし、R<sub>2</sub>は置換基を表わし、Z<sub>1</sub>は含窒素6員複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。\*は結合位置を表わす。

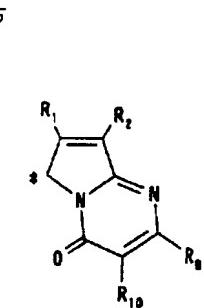
【0013】<2> 一般式(I)におけるAが下記一般式(III)又は下記一般式(IV)で表わされる基である<1>に記載の着色組成物である。

## 【0014】

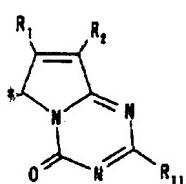
## 【化6】

(4)

## 一般式(III)



## 一般式(IV)



【0015】式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は前記一般式(II)のR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>と同じ意味の基を表し、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>及びR<sub>11</sub>は各々独立に水素原子又は置換基を表す。\*は結合位置を表す。

【0016】<3> 一般式(I)で表される油溶性染料が、水性媒体中に分散されてなる<1>又は<2>に記載の着色組成物である。

<4> 沸点が150℃以上であり、かつ25℃における比誘電率が3～12である高沸点有機溶媒に溶解した一般式(I)で表される油溶性染料を水性媒体中に分散してなる染料分散物を含む<3>に記載の着色組成物である。

<5> 一般式(I)で表される油溶性染料と油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を含有してなる着色微粒子分散物を含む<3>に記載の着色組成物である。

<6> 着色微粒子分散物が、高沸点有機溶媒を含む<5>に記載の着色組成物である。

<7> 着色微粒子が、油溶性ポリマー中に油溶性染料が分散されてなる<5>または<6>に記載の着色組成物である。

<8> 着色微粒子が、油溶性ポリマーと一般式(I)で表される油溶性染料とを含有する有機溶媒に水を添加すること、及び、水中に該有機溶媒を添加すること、のいずれかにより該有機溶媒を乳化させ微粒子化されることにより得られた<5>から<7>までのいずれかに記載の着色組成物である。

<9> 染料分散物中の分散粒子の平均粒子サイズが100nm以下である<4>に記載の着色組成物である。

<10> インク組成物に用いられる<1>から<9>までのいずれかに記載の着色組成物である。

<11> <1>から<9>までのいずれかに記載の着色組成物を含むことを特徴とするインクジェット用インクである。

(4)

6

<12> <11>に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法である。

## 【0017】

【発明の実施の形態】(着色組成物) 本発明の着色組成物は、前記一般式(I)で表される油溶性染料を含有してなる。以下、前記一般式(I)で表される油溶性染料について説明する。

## 【0018】-油溶性染料-

- 10 前記一般式(I)中、Aは前記一般式(II)で示される基を表す。前記一般式(II)中、R<sub>1</sub>は、水素原子又は置換基を表わし、詳しくは、R<sub>1</sub>は水素原子、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素)、アルキル基(好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～30の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基で、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、イソプロピル、2-エチルヘキシル、t-ブチル、1-アダマンチル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、1-ノルボルニル)、アルケニル基(好ましくは炭素数2～48、より好ましくは2～30のアルケニル基で、例えば、ビニル、アリル、3-ブテン-1-イル)、アリール基(好ましくは炭素数6～48、より好ましくは6～30のアリール基で、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル)、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1～32、より好ましくは1～18の、5から8員環のヘテロ環基で、例えば、2-チエニル、4-ピリジル、2-フリル、2-ピリミジニル、1-ピリジル、2-ベンゾチアゾリル、1-イミダゾリル、1-ピラゾリル、ベンゾトリアゾール-2-イル)、シアノ基、シリル基(好ましくは炭素数3～36、より好ましくは3～24のシリル基で、例えば、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリブチルシリル、t-ブチルジメチルシリル、t-ヘキシルジメチルシリル)、ヒドロキシル基、ニトロ基、  
20 【0019】アルコキシ基(好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～30のアルコキシ基で、例えば、メトキシ、エトキシ、1-ブトキシ、2-ブトキシ、イソブロポキシ、t-ブトキシ、ドデシルオキシ、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6～48、より好ましくは6～30のアリールオキシ基で、例えば、フェノキシ、2-ナフトキシ)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～30のヘテロ環オキシ基で、例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ、2-フリルオキシ)、シリルオキシ基(好ましくは炭素数1～38、より好ましくは3～24のシリルオキシ基で、例えば、トリメチルシリルオキシ、t-ブチルジメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシ)、アシリルオキシ基(好ましくは炭素数2～48、より好ましくは2～3

(5)

7

8のアシルオキシ基で、例えば、アセトキシ、ピバロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、ドデカノイルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数2～48、より好ましくは2～38のアルコキシカルボニルオキシ基で、例えば、エトキシカルボニルオキシ、t-ブトキシカルボニルオキシ、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ)、

【0020】アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数7～48、より好ましくは7～38のアリールオキシカルボニルオキシ基で、例えば、フェノキシカルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～30のカルバモイルオキシ基で、例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ、N-ブチルカルバモイルオキシ)、スルファモイルオキシ基(好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～30のスルファモイルオキシ基で、例えば、N,N-ジエチルスルファモイルオキシ、N-ブロピルスルファモイルオキシ)、アルキルスルホニルオキシ基(好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～30のアルキルスルホニルオキシ基で、例えば、メチルスルホニルオキシ、ヘキサデシルスルホニルオキシ、シクロヘキシルスルホニルオキシ)、アリールスルホニルオキシ(好ましくは炭素数6～48、より好ましくは6～30のアリールスルホニルオキシ基で、例えば、フェニルスルホニルオキシ)、カルボキシル基、アシル基(好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～30のアシル基で、例えば、ホルミル、アセチル、ピバロイル、ベンゾイル、テトラデカノイル、シクロヘキシカルボニル)、

【0021】アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～48、より好ましくは2～38のアルコキシカルボニル基で、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7～48、より好ましくは7～30のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～38のカルバモイル基で、例えば、カルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル、N-エチル-N-オクチルカルバモイル、N-ブロピルカルバモイル、N,N-ジシクロヘキシカルバモイル)、アミノ基(好ましくは炭素数48以下、より好ましくは30以下のアミノ基で、例えば、アミノ、メチルアミノ、N,N-ジオクチルアミノ、テトラデシルアミノ、オクタデシルアミノ、シクロヘキルアミノ)、アニリノ基(好ましくは炭素数6～48、より好ましくは6～30のアニリノ基で、例えば、アニリノ、N-メチルアニリノ)、ヘテロ環アミノ基(好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～30のヘテロ環アミノ基で、例えば、4-ピリジルアミノ)、カルボンアミド基(好

8

ましくは炭素数2～48、より好ましくは2～38のカルボンアミド基で、例えば、アセトアミド、ベンズアミド、テトラデカノアミド)、カルバモイルアミノ基(好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～30のカルバモイルアミノ基で、例えば、ウレイド、N,N-ジメチルウレイド、N-フェニルウレイド)、イミド基(好ましくは炭素数48以下、より好ましくは30以下のイミド基で、例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド、ヘキサデセニルコハク酸イミド)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2～48、より好ましくは2～30のアルコキシカルボニルアミノ基で、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t-ブトキシカルボニルアミノ、オクタデシルオキシカルボニルアミノ、シクロヘキシカルボニルアミノ)、

【0022】アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7～48、より好ましくは7～30のアリールオキシカルボニルアミノ基で、例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～38のスルホンアミド基で、例えば、メタニスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、シクロヘキシスルホニルアミノ)、スルファモイルアミノ基(好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～30のスルファモイルアミノ基で、例えば、N,N-ジブロピルスルファモイルアミノ、N-エチル-N-オクタデシルスルファモイルアミノ)、アゾ基(好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～38のアゾ基で、例えば、フェニルアゾ)、アルキルチオ基

(好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～38のアルキルチオ基で、例えば、エチルチオ、オクチルチオ、シクロヘキルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6～48、より好ましくは6～38のアリールチオ基で、例えば、フェニルチオ)、

【0023】ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～30のヘテロ環チオ基で、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2-ピリジルチオ、1-フェニルテトラゾリルチオ)、アルキルスルフィニル基(好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～30のアルキルスルフィニル基で、例えば、ドデカンスルフィニル)、アリールスルフィニル(好ましくは炭素数6～48、より好ましくは6～30のアリールスルフィニル基で、例えば、フェニルスルフィニル)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～38のアルキルスルホニル基で、例えば、メチルスルホニル、オクチルスルホニル、シクロヘキシスルホニル)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数6～48、より好ましくは6～38のアリールスルホニル基で、例えば、フェニルスルホニル、1-ナフチルスルホニル)、スルファモイル基(好ましくは炭素数48以下、より好ましくは30以下のスルファモイル基で、例えば、メタニスルホニル、ブタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、ヘキサデカンスルホニル、シクロヘキシスルホニル)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～30のアリールスルホニル基で、例えば、フェニルスルホニル、1-ナフチルスルホニル)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～30のスルホンアミド基で、例えば、メタニスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、シクロヘキシスルホニルアミド)、スルファモイルアミノ基(好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～30のスルファモイルアミノ基で、例えば、N,N-ジブロピルスルファモイルアミノ、N-エチル-N-オクタデシルスルファモイルアミノ)、アゾ基(好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～38のアゾ基で、例えば、フェニルアゾ)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～48、より好ましくは1～38のアルキルチオ基で、例えば、エチルチオ、オクチルチオ、シクロヘキルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6～48、より好ましくは6～38のアリールチオ基で、例えば、フェニルチオ)、

(6)

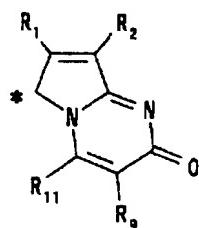
9

以下、より好ましくは30以下のスルファモイル基で、  
例えば、スルファモイル、N,N-ジプロピルスルファ  
モイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル)、  
スルホ基、ホスホニル基(好ましくは炭素数1~48、  
より好ましくは1~30のホスホニル基で、例えば、ブ  
エノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェ  
ニルホスホニル)、ホスフィノイルアミノ基(ジエトキ  
シホスフィノイルアミノ、ジオクチルオキシホスフィノ  
イルアミノ基)が挙げられる。

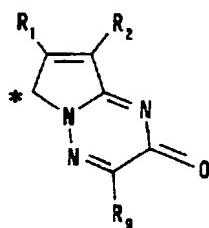
【0024】これらの置換基は、更に置換が可能な場合  
には、更に上記で説明した置換基を有していてもよく、  
2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの  
置換基は同一であっても異なっていてもよい。

【0025】前記一般式(II)中、R<sub>2</sub>は置換基を表わ  
し、R<sub>2</sub>の置換基は、前記R<sub>1</sub>の置換基で説明した基と同\*

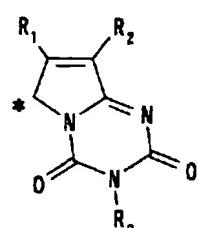
## 一般式(V)



一般式(V)



一般式(VI)



(10)

\*じ意味の基を表わす。R<sub>2</sub>の置換基は、更に置換が可能  
な場合には、更にR<sub>1</sub>で説明した置換基を有していても  
よく、2個以上の置換基で置換されている場合には、そ  
れらの置換基は同一であっても異なっていてもよい。Z  
1は、含窒素6員複素環を形成するのに必要な非金属原  
子群を表わす。

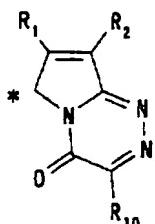
【0026】前記一般式(II)中、\*は結合位置(一般  
式(I)中のメチン基(Aの右側のメチン基)と結合す  
る位置)を表わす。

【0027】前記一般式(II)で表わされる基は、前記  
一般式(III)、一般式(IV)及び下記一般式(V)~  
一般式(XX)で表わされる基のいずれかであるのが好ま  
しい。

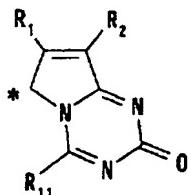
## 【0028】

## 【化7】

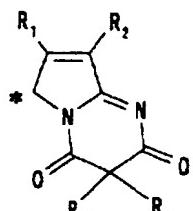
## 一般式(VI)



一般式(VIII)



一般式(IX)

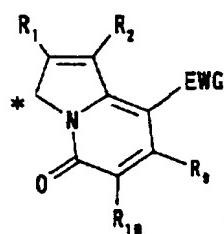


【0029】

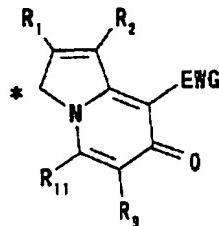
【化8】

(7)

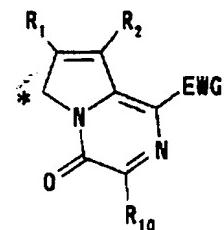
*II*  
一般式(X I)

*II*

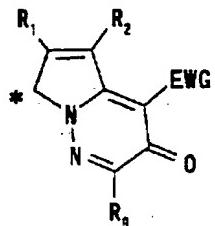
一般式(X II)



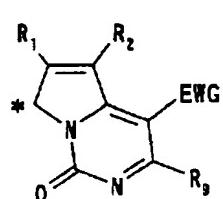
一般式(X III)



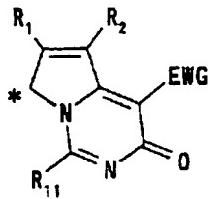
一般式(X IV)



一般式(X V)

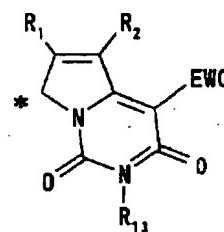


一般式(X VI)



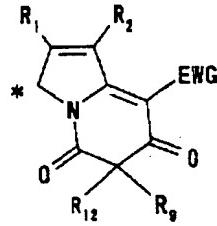
【0030】

一般式(X VII)

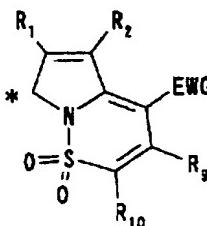


\* \* 【化9】

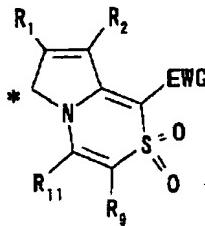
一般式(X VIII)



一般式(X IX)



一般式(X X)



【0031】前記一般式(III)～(XX)中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は一般式(II)におけるものと同義である。前記一般式(III)～(XX)中、R<sub>9</sub>～R<sub>13</sub>は各々独立に水素原子又は置換基を表し、R<sub>9</sub>～R<sub>13</sub>の置換基は、前記のR<sub>1</sub>の置換基で説明した基と同じ意味の基を表し、R<sub>9</sub>～R<sub>13</sub>の置換基が更に置換可能な基である場合には、R<sub>1</sub>で説

明した置換基で置換されていてもよく、2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なっていてもよい。

【0032】前記一般式(III)～(XX)中、EWGはハメットの置換基定数σ<sub>p</sub>値が0.35以上の電子吸引性基を表す。ここで、ハメットの置換基定数について説

(8)

13

明すると、ハメット則はベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L. P. Hammetにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則により求められた置換基定数には $\sigma_p$ 値と $\sigma_m$ 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができる。例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(McGraw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96~103頁、1979年(南光堂)に詳しい。本発明においてはハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値に限定して説明するが、これは上記の成書で見出せる文献既知の値がある置換基にのみ限定されるといった意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。

【0033】 $\sigma_p$ 値が0.35以上の電子吸引性基としては、シアノ基( $\sigma_p$ 値: 0.66)、ニトロ基(0.78)、カルボキシル基(0.45)、パーフロロアルキル基(例えば、トリフロロメチル基(0.54))、アシリル基(例えば、アセチル(0.50)、ベンゾイル(0.43)、ホルミル(0.42))、スルホニル基(例えば、トリフロロメタンスルホニル(0.92)、メタンスルホニル(0.72)、ベンゼンスルホニル(0.70))、スルフィニル基(例えば、メタンスル

14

フィニル(0.49))、カルバモイル基(例えば、カルバモイル(0.36)、メチルカルバモイル(0.36))、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル(0.45))、複素環残基(例えば、ピラゾリル(0.37)、1-テトラゾリル(0.50))、アルキルスルホニルオキシ(0.36)、ホスホリル基(例えば、メトキシホスホリル(0.60))、スルファモイル基(0.57)等が挙げられる。

【0034】前記一般式(III)~(XX)中、\*は結合位置(一般式(I)中のメチン基(Aの右側のメチン基)と結合する位置)を表わす。

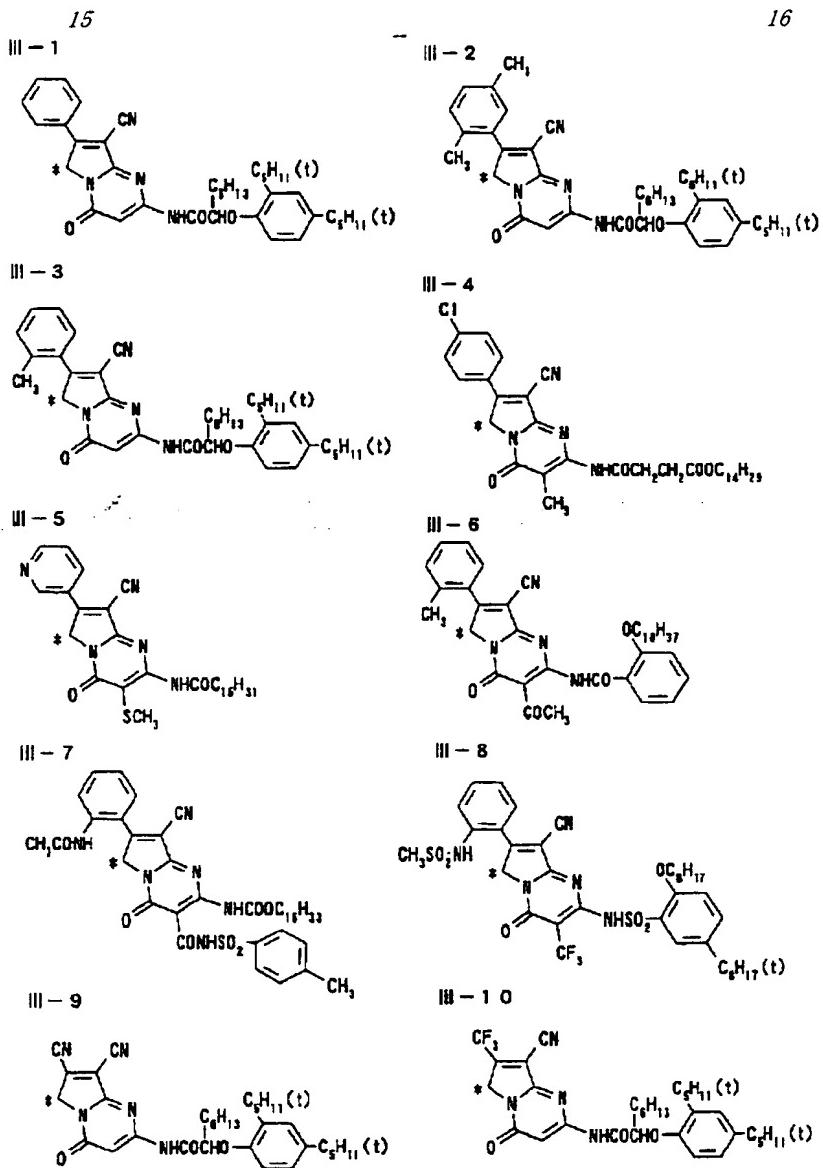
【0035】前記一般式(I)のAとしては、一般式(III)~一般式(X)で表わされる基であるのが好ましく、更に好ましくは、一般式(III)、一般式(IV)、及び一般式(VI)のいずれかで表わされる基であり、最も好ましくは一般式(III)又は一般式(IV)で表わされる基である。

【0036】一般式(III)および一般式(IV)で表わされる基の具体例(III-1~30およびIV-1~30)を各々、以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0037】

【化10】

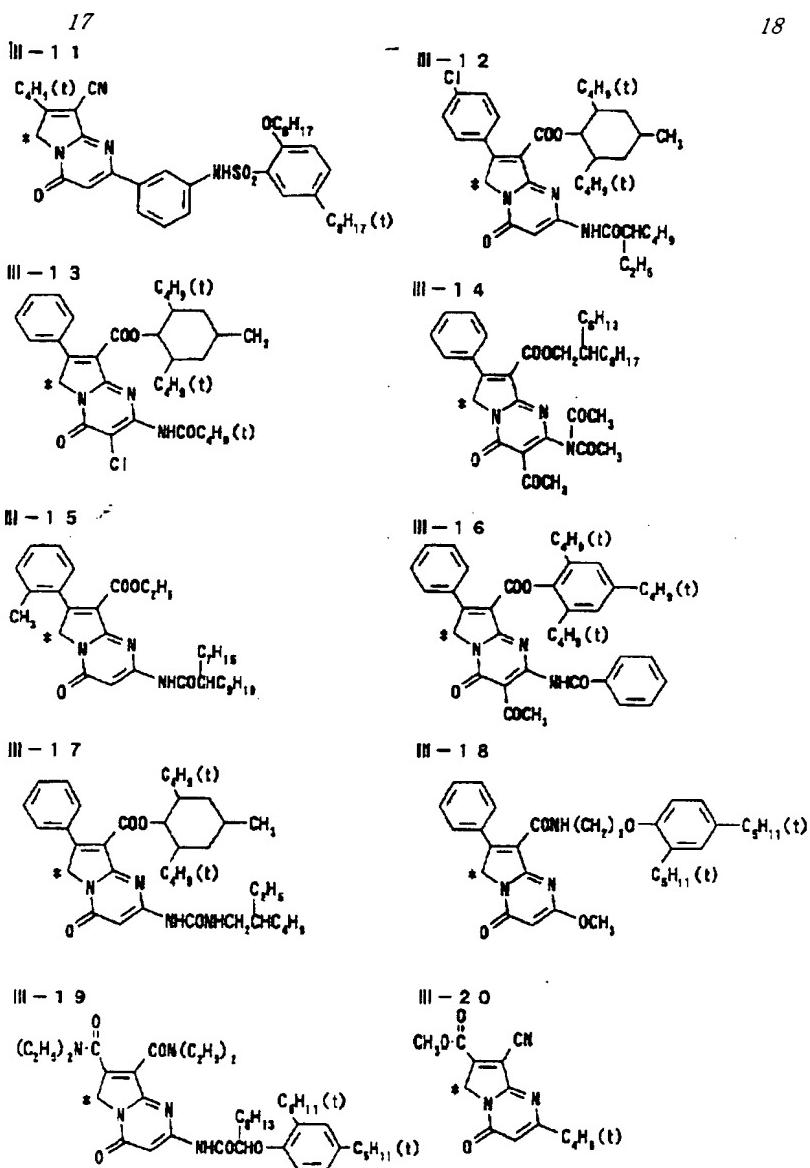
(9)



【化11】

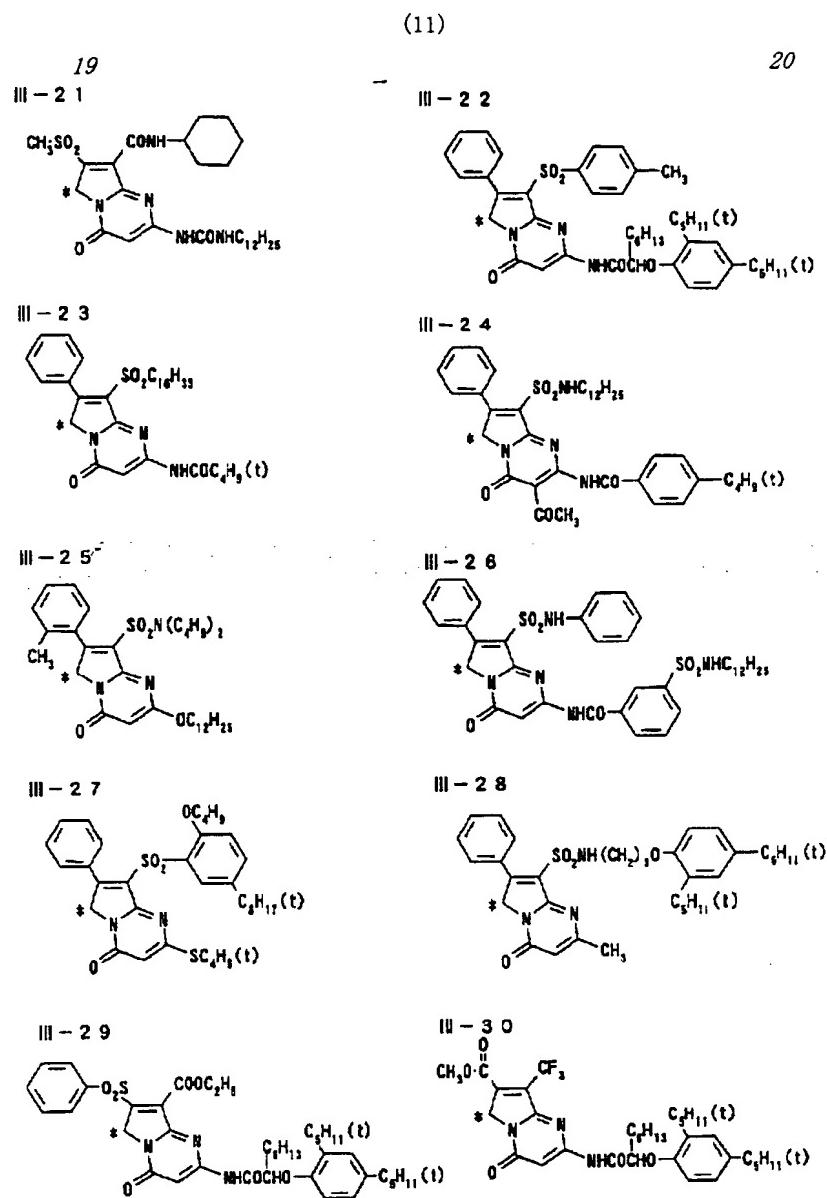
【0038】

(10)



【0039】

【化12】

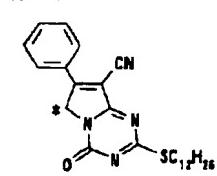


【0040】

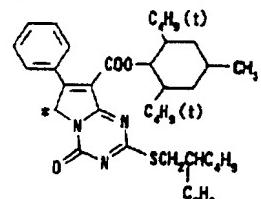
【化13】

(12)

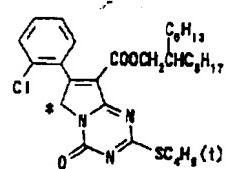
21



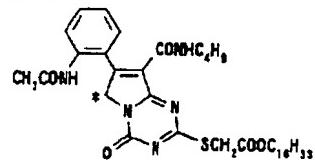
IV - 3



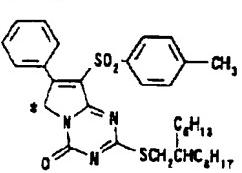
IV - 5



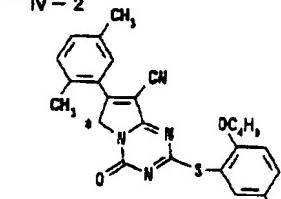
IV - 7



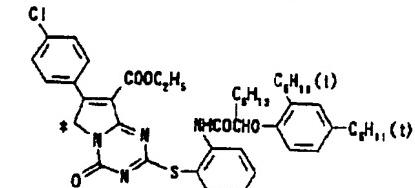
IV - 9



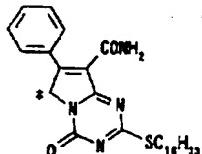
22



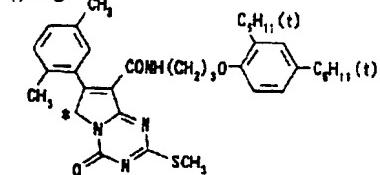
IV - 4



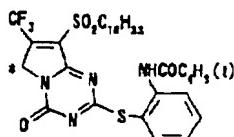
IV - 6



IV - 8



IV - 10

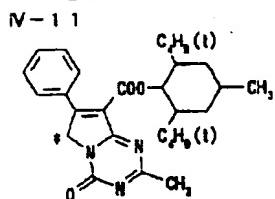


【0041】

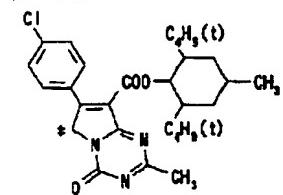
【化14】

(13)

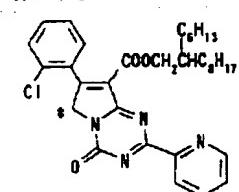
23



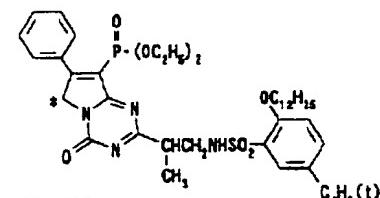
IV-13



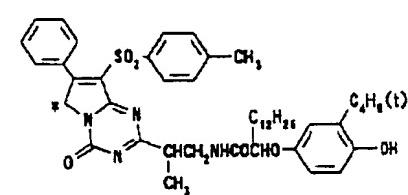
IV-15



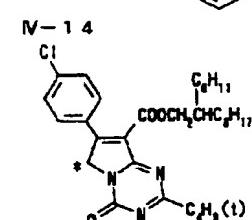
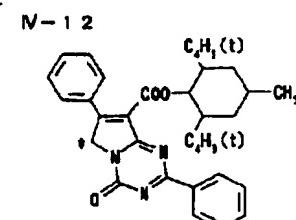
IV-17



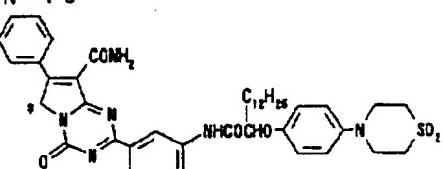
IV-19



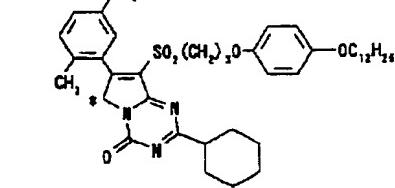
24



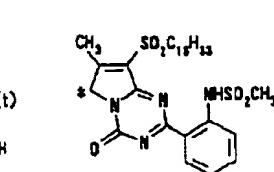
IV-16



IV-18



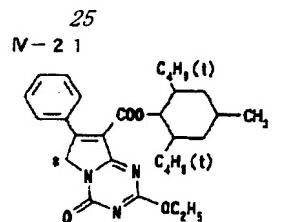
IV-20



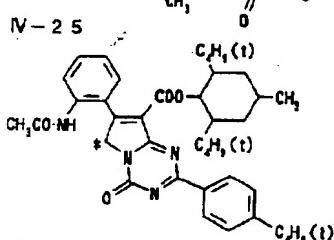
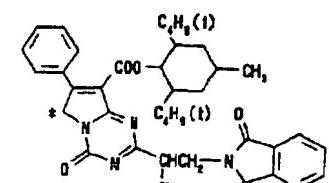
【0042】

【化15】

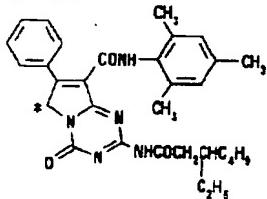
(14)



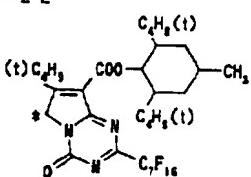
IV-23



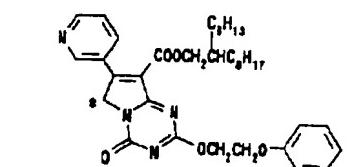
IV-29



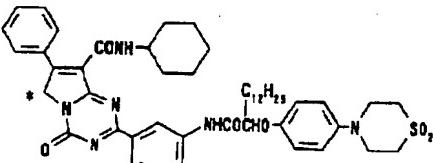
IV-22



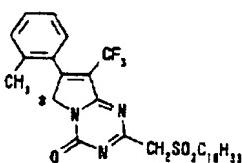
IV-24



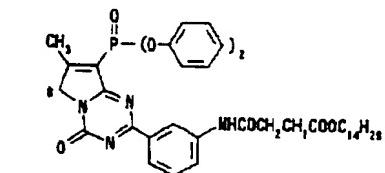
IV-26



IV-28



IV-30



【0043】また、前記一般式(V)～一般式(XX)の具体例は特開平5-232648号の明細書にカブラー母核として記載されたものが挙げられる。

【0044】前記一般式(I)中、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は各々独立に水素原子又は置換基を表わし、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>の置換基は、前記R<sub>1</sub>の置換基で説明した基と同じ意味の基を表わし、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>の置換基が更に置換可能な基である場合には、更にR<sub>1</sub>で説明した置換基を有していてもよく、2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なっていてもよい。

【0045】前記一般式(I)中、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表わし、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>のアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、及びアリールスルホニル基は、前記R<sub>1</sub>で説明したアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニ

ル基、及びアリールスルホニル基と同じ意味の基を表わす。

【0046】R<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>とが互いに結合して環を形成してもよく、R<sub>4</sub>とR<sub>7</sub>及び/又はR<sub>6</sub>とR<sub>8</sub>とが互いに結合して環を形成してもよく、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>及び/又はR<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>とが互いに結合して環を形成してもよい。

【0047】前記一般式(I)中、nは0～3の整数を表す。

【0048】前記油溶性染料は、R<sub>1</sub>～R<sub>13</sub>の基中にさらに一般式(I)で表わされる染料残基を有する、2量体以上の多量体であってもよい。また、R<sub>1</sub>～R<sub>13</sub>で表される基が高分子鎖と結合した単重合体又は共重合体であってもよい。前記単重合体及び共重合体としては、前記一般式(I)で表わされる染料残基を有する付加重合体エチレン型不飽和化合物を、単独重合又は共重合した重合体が挙げられる。その場合、前記一般式(I)で表わされる染料残基を有する繰り返し単位は、重合体中に1種類以上含有されていてもよい。前記染料が共重合体

(15)

27

である場合の共重合成分としては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、マレイン酸エステル類の如きエチレン型モノマーの1種又1種以上が挙げられる。更に、前記一般式(I)で表わされる染料は、R<sub>1</sub>～R<sub>13</sub>の基中に金属錯体の形成が可能な置換基を有する金属錯体であってもよい。金属錯体の金属としてはカルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅、亜鉛等が挙げられる。

【0049】次に、一般式(I)で表される油溶性染料の好ましい範囲について説明する。尚、前記一般式

(I)の各基の少なくとも1つが以下に示す好ましい範囲である化合物が好ましく、より多くの基が好ましい範囲である化合物がより好ましく、全ての基が好ましい範囲である化合物が最も好ましい。前記一般式(I)中、Aは、前記一般式(III)～一般式(X)のいずれかで表わされる基が好ましく、更に好ましくは、一般式(II I)、一般式(IV)、及び一般式(VI)のいずれかで表わされる基が挙げられる。最も好ましくは一般式(II I)及び一般式(IV)のいずれかで表わされる基である。

【0050】中でも、前記一般式(III)及び前記一般式(IV)中、R<sub>1</sub>はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、又はカルバモイル基で、R<sub>2</sub>がアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、又はホスホニル基で、R<sub>9</sub>及びR<sub>11</sub>が各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、カルボンアミド基、カルバモイルアミノ基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキル

(15)

28

スルホニル基、アリールスルホニル基、又はホスフィノイルアミノ基で、R<sub>10</sub>が水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基で表される基であるのがより好ましい。

【0051】前記一般式(I)中、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>は各々独立にアルキル基、アリール基又はヘテロ環基であるのが好ましい。より好ましくは、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>はアルキル基である。

【0052】前記一般式(I)中、R<sub>3</sub>～R<sub>6</sub>は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はアシルオキシ基であるのが好ましく、更に好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、スルファモイル基、又はスルホニル基である。特に好ましくは、R<sub>3</sub>又はR<sub>5</sub>のいずれか一方が水素原子で表されるものである。

【0053】前記一般式(I)中、nは0～3の整数を表し、0又は1が好ましく、0が最も好ましい。

【0054】次に、前記一般式(I)で表される油溶性染料の例示化合物(D-1～81)を示すが、本発明に用いられる染料はこれらに限定されるものではない。

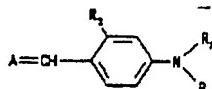
【0055】

【化16】

(16)

29

30



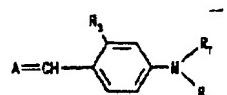
例示染料	A	R <sub>3</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>
D-1	III-1	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>
D-2	III-1	-H	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>
D-3	III-1	-Cl	-C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>
D-4	III-1	-OCH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
D-5	III-1	-NHCOCH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>
D-6	III-1	-NHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
D-7	III-2	-H	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
D-8	III-2	-CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>
D-9	III-1 2	-OCH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>
D-10	III-1 2	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>
D-11	III-1 2	-NHCOCH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>
D-12	III-2 2	-H	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>
D-13	III-2 8	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>
D-14	IV-3	-OCH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>
D-15	IV-3	-H	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH <sub>3</sub>
D-16	IV-4	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
D-17	IV-5	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>
D-18	IV-8	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>
D-19	IV-9	-OCH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
D-20	IV-1 1	-NHCOCH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>
D-21	IV-1 2	-NHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
D-22	IV-1 4	-H	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
D-23	IV-1 6	-CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>
D-24	IV-1 7	-OCH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>

【0056】

30 【化17】

(17)

31

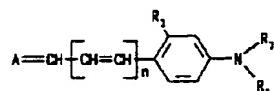


32

例示染料	A	R <sub>3</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>
D-25	IV-18	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
D-26	III-12	-F	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>
D-27	III-12	-Cl	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
D-28	III-12	-H	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>
D-29	III-12	-NHCOCH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>
D-30	III-12	-NHC(=O)CH <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>
D-31	III-12	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (i)	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>
D-32	III-12	-CF <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
D-33	III-12	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
D-34	III-12	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN
D-35	IV-3	-H	-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>
D-36	IV-3	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>
D-37	IV-3	-H	-CH <sub>2</sub> COH <sub>2</sub> COOH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH
D-38	IV-3	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHSO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>
D-39	IV-3	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
D-40	IV-3	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
D-41	IV-3	-H	-CH <sub>2</sub> CONHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CONHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
D-42	IV-3	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
D-43	IV-3	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
D-44	IV-2	-CN	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>
D-45	IV-2	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>18</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>18</sub>
D-46	IV-3	-H	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
D-47	IV-3	-CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>
D-48	IV-3	-OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

【0057】

\* \* 【化18】



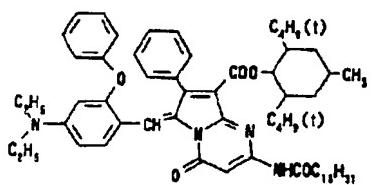
例示染料	A	n	R <sub>3</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>
D-49	III-1	1	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
D-50	III-1	1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
D-51	III-1	1	-CF <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>15</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>15</sub>
D-52	III-1	1	-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
D-53	III-12	1	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
D-54	III-12	1	-H	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
D-55	III-12	2	-H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
D-56	III-12	2	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
D-57	III-12	3	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
D-58	IV-3	1	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
D-59	IV-12	2	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
D-60	IV-12	2	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
D-61	IV-12	3	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>

【0058】

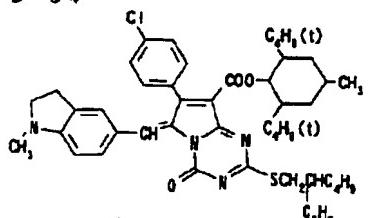
【化19】

(18)

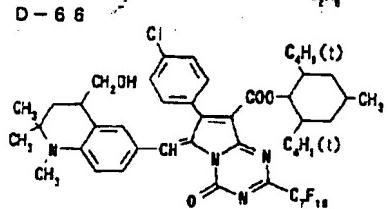
D-62 33



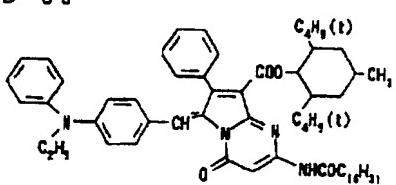
D-64



D-66

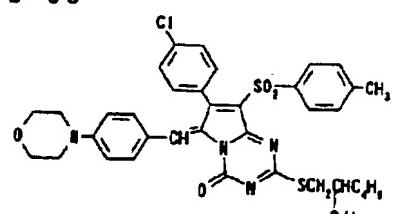


D-63

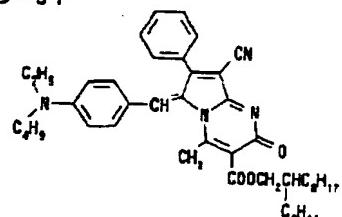


34

D-65

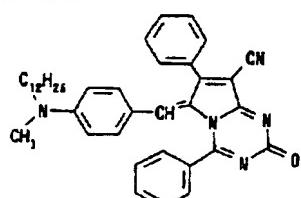


D-67

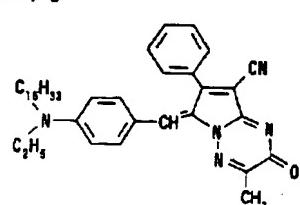


【0059】

D-68

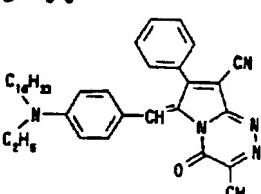


D-70

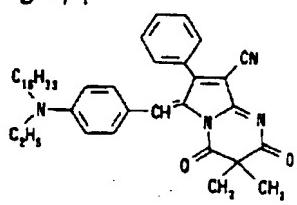


\* \* 【化20】

D-69

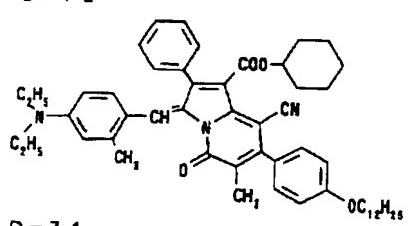


D-71

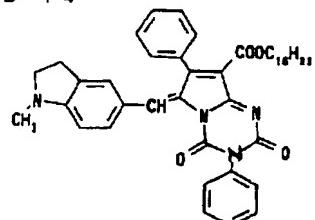


【0060】

D-72

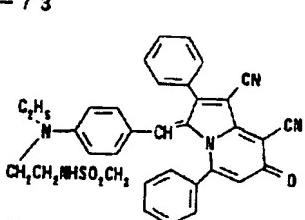


D-74

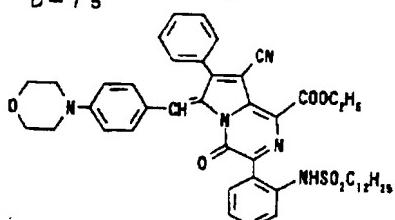


【化21】

D-73

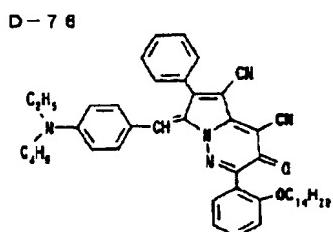


D-75



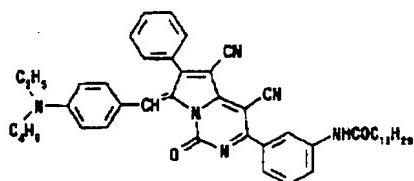
【0061】

35

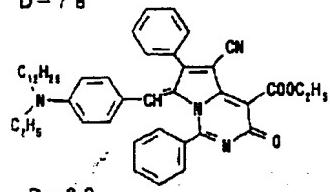


(19)

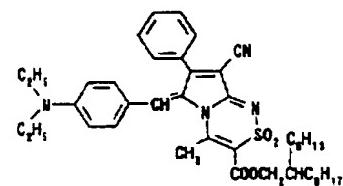
36

\* \* 【化22】  
D-77

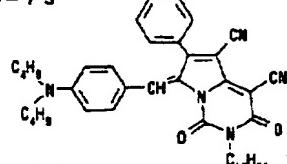
D-78



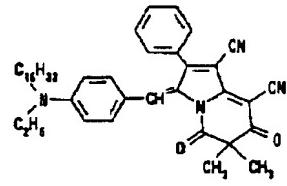
D-80



D-79



D-81



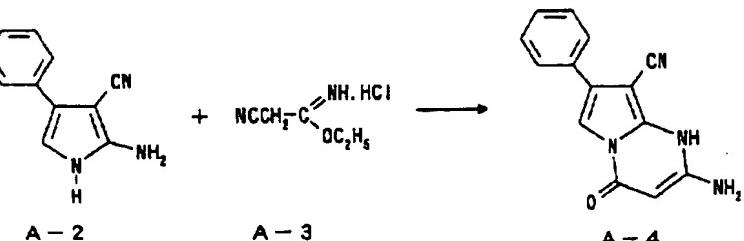
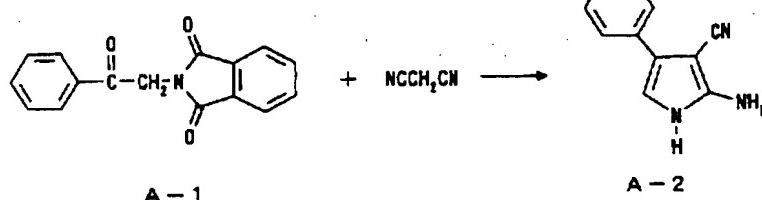
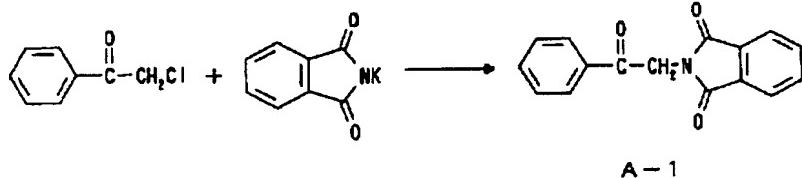
【0062】以下に、前記一般式(I)で表される油溶性染料の具体的合成例を示す。

・合成例1 (例示化合物D-1の合成)

※例示化合物D-1は下記のスキームに従い合成できる。

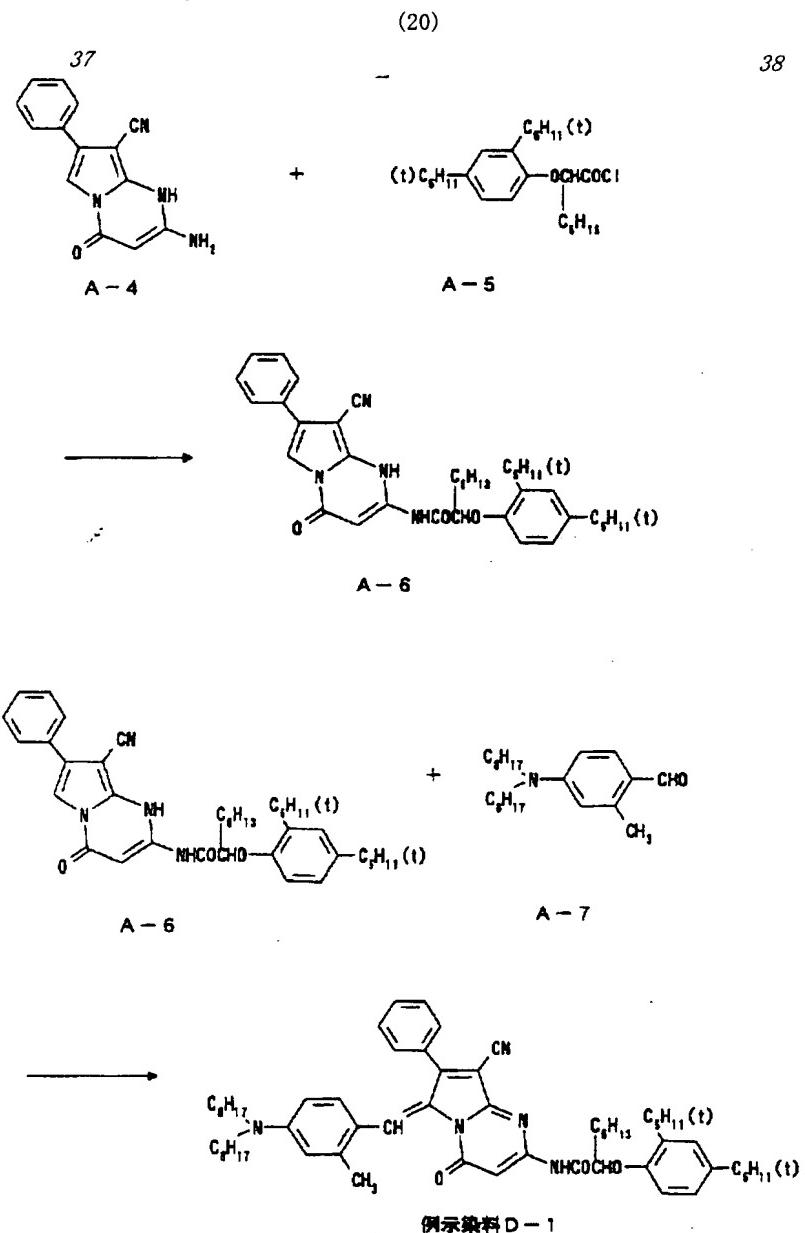
【0063】

【化23】



【0064】

【化24】



#### 【0065】・・中間体A-1の合成

市販の2-クロロアセトフェノン 200 g (1. 29 mol) にジメチルホルムアミド 600 ml を加えて、15℃に冷却して攪拌した。この溶液に市販のフタルイミドカリウム 264 g (1. 24 mol) を、温度を40℃以下に保つように数回に分けて添加した。添加終了後、6時間室温で攪拌した。この反応液を300 ml の水中に攪拌しながら注ぎ結晶を析出させた。この結晶を濾過して水洗した後、メタノール 800 ml 中に分散させ室温で1時間攪拌した。分散している結晶を濾過して乾燥した。中間体 A-1を311 g (90. 7%) 得た。

#### 【0066】・・中間体A-2の合成

前記の方法で得た中間体A-1 100 g (0. 377 mol) 、マロノニトリル 32. 4 g (0. 49 mol) にメタノール 150 ml を加えて室温で攪拌し

た。この溶液に、水酸化ナトリウム 30. 2 g (0. 754 mol) を水 30 ml に溶かした液を滴下した。温度は40℃以下に保った。滴下終了後、室温で30分間攪拌し、次いで、60~65℃で2時間攪拌した。反応終了後、室温に冷却してから1500 ml の水中に注ぎ結晶を析出させた。この結晶を濾過して、水洗した後乾燥した。中間体A-2を49. 8 g (72. 1%) 得た。

#### 【0067】・・中間体A-4の合成

イミノエーテル体 (A-3) 43. 6 g (0. 24 mol) に酢酸エチル 200 ml を加えて5℃に冷却し攪拌した。この溶液にトリエチルアミン 33. 5 ml (0. 24 mol) を滴下した。析出したトリエチルアミン塩酸塩の結晶を濾過して除いた後、濾液を減圧下で濃縮した。この残留物に、前記の方法で得た中間体A-2 36. 6 g (0. 2 mol) をエタノール 400

(21)

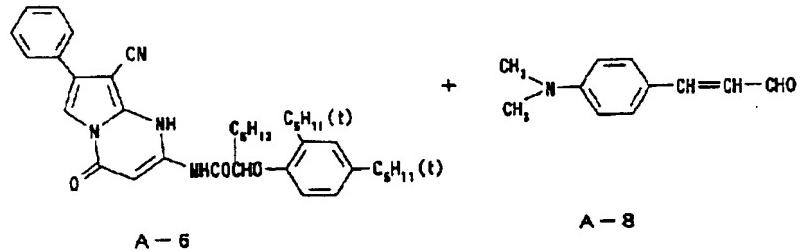
39

m 1 に溶解させた液を添加した。この溶液に酢酸 2  
 2. 8 m 1 を添加して室温で 6 時間攪拌した。析出した  
 結晶を濾過してエタノールで洗浄した後、乾燥した。中  
 間体 A-4 を 39.0 g (77.8%) 得た。

### 【0068】・・中間体A-6の合成

市販の水素化ナトリウム（60%のミネラルオイル分散物）4.8 gに乾燥したテトラヒドロフラン 100 mlを加えて5℃に冷却して攪拌した。この液に前記の方法で得た中間体A-4 10.0 g (0.04 mol) を数回に分けて添加した。この溶液に酸クロライド体(A-5) 31.6 g (0.08 mol) を滴下した。滴下終了後、室温で1時間攪拌した後、さらに60℃に加熱して3時間攪拌した。反応終了後、室温に冷却してから 400 ml の水中に注いだ。析出した油状物を酢酸エチルで抽出した。この酢酸エチル溶液を水洗した後、28%アンモニア水 26 ml を添加して1時間攪拌した。この酢酸エチル溶液を塩酸で中和してから水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧下で留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：n-ヘキサン／酢酸エチル=2/1）で分離、精製した。流出物にn-ヘキサンを添加して結

で分離、精製した。流出物にn-ヘキサンを添加して結晶化して得た。



【0072】合成例1の方法で得た中間体A-6 6.1 g (0.01 mol)、アルデヒド体（中間体A-8）3.71 g (0.01 mol)に酢酸50 mlを加えて室温で攪拌した。この溶液に無水酢酸15 mlを添加して80°C～90°Cに加熱して2時間攪拌を行った。反応終了後、反応液を水400 mlに注ぎ、酢酸エチルで抽出した。この酢酸エチル溶液を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で酢酸エチルを留去し

た。残留物にメタノールを添加して室温で攪拌し、結晶を析出させた。この結晶を濾過して乾燥した。例示化合物 D-49 の結晶を 5.83 g (76.2%) 得た。メタノール中での最大吸収波長 (可視) は 647.6 nm であった。

[0073]

### ・・中間体B-3の合成

【化 2 6】

40

\* 晶を析出させ、濾過して乾燥した。中間体A-6を16.6 g (68.2%) 得た。

【0069】・例示化合物D-1の合成

前記の方法で得た中間体 A-6 6. 1 g (0. 01 m  
o l)、ベンズアルデヒド体 A-7 3. 5 g (0. 0  
1 m o l) に酢酸 30 ml と無水酢酸 10 ml を加えて  
80℃に加熱して 3 時間攪拌した。反応終了後、反応液  
を水 400 ml 中に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。この  
酢酸エチル溶液を水洗してから無水硫酸マグネシウムで  
乾燥した後、減圧下で酢酸エチルを留去した。残留物を  
シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: n-ヘ  
キサン/酢酸エチル = 2 / 1) で精製した。例示化合物  
D-1 の粉体を 5. 1 g (53. 7%) 得た。メタノー  
ル中での最大吸収波長 (可視) は 632. 6 nm であつ  
た。

【0070】・合成例2（例示化合物D-49の合成）

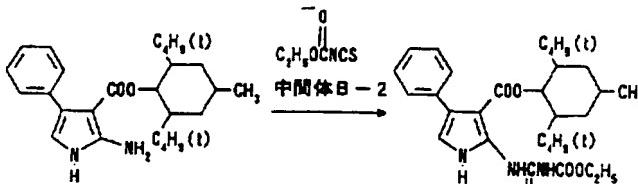
例示化合物D-49は以下のスキームに従って合成できる。

[0071]

[化25]

(22)

41

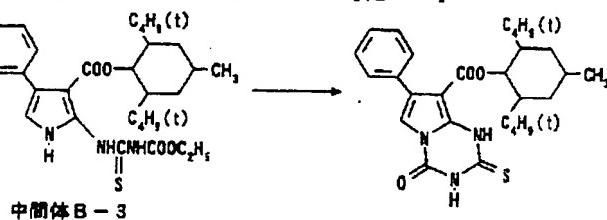


【0074】アミノピロール体（中間体B-1）15.6 g (0.038 mol) にジメチルアセトアミド 50 ml を加えて10℃以下に冷却して攪拌した。この溶液にエトキシカルボニルチオイソシアネート（中間体B-2）5.0 g (0.038 mol) を滴下した。滴下終了後、室温で2時間攪拌し反応を完結させた。反応液に水と酢酸エチルを添加して抽出した。この酢酸エチル \*

\* 溶液を水洗し、減圧下で酢酸エチルを留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：n-ヘキサン／クロロホルム = 1/2）で分離、精製した。溶出物を濃縮乾固した。中間体B-3を13.5 g (66.9%) 得た。

【0075】・・中間体B-4の合成

【化27】



【0076】上記の方法で得たチオウレア体（B-3）13.5 g (0.025 mol) にトリエチルアミン 3.75 ml とテトラヒドロフラン 6.5 ml を加えて60℃に加熱して3時間攪拌した。この反応液を室温に冷却した後、濃塩酸を加えて中和して水と酢酸エチルを加えて抽出した。この酢酸エチル溶液を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で酢酸エチルを留去した。残留物にトルエン 50 ml を加えて結晶を析出させた。この結晶を濾過して乾燥した。中間体B-4を12.0 g (96.8%) 得た。

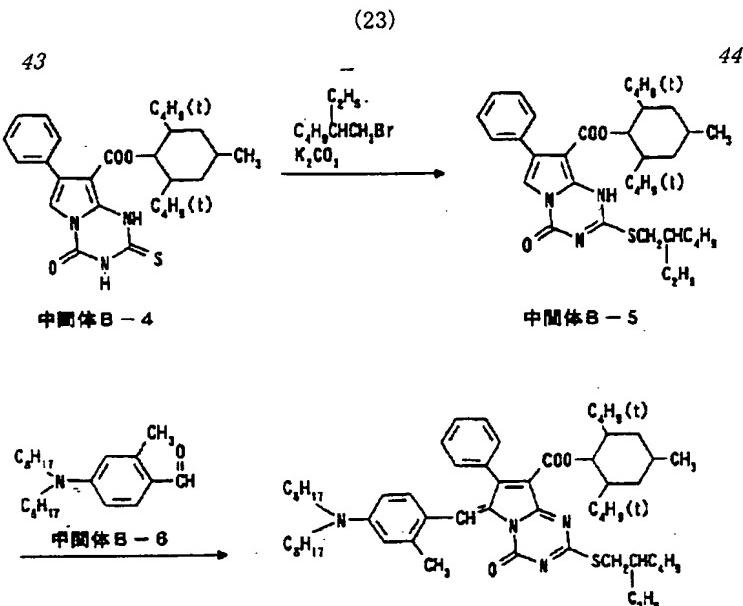
【0077】・・中間体B-5の合成

上記の方法で得たチオン体（中間体B-4）12.0 g (0.024 mol) に炭酸カリウム 10.0 g とジ

メチルアセトアミド 50 ml を加えて60℃に加熱して攪拌した。この溶液に2-エチルヘキシルブロマイド 4.87 g (0.0252 mol) を滴下した。滴下終了後、55℃～60℃で6時間加熱、攪拌し反応を完結させた。反応液を濾過して無機物を除去した後、濾液に水と酢酸エチルを加えて抽出した。この酢酸エチル溶液を希塩酸で酸性としてから、水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この酢酸エチル溶液を減圧下で濃縮した。残留物をn-ヘキサン／酢酸エチルの混合溶媒で再結晶して精製した。中間体B-5を12.1 g (82.9%) 得た。

【0078】・・例示化合物D-47の合成

【化28】



【0079】前記の方法で得た中間体B-5 6.08 g (0.01 mol)、アルデヒド体(中間体B-6)4.2 g (0.012 mol)に酢酸50 mlを加えて室温で攪拌した。この溶液に無水酢酸15 mlを添加して、80°C~90°Cに加熱して約3時間攪拌した。反応終了後、反応液を水400 mlに注ぎ、酢酸エチルで抽出した。この酢酸エチル溶液を水洗してから、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で酢酸エチルを留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液: n-ヘキサン/酢酸エチル=10/1)で精製した。例示化合物D-47の粉体を6.68 g (71.6%) 得た。メタノール中の最大吸収波長(可視)は622 nmであった。

【0080】本発明の着色組成物は、前記一般式(I)で表わされる染料が、水性媒体中に分散されてなる着色組成物であるのが好ましい。なお、本明細書において、「水性媒体」とは、少なくとも水を含有する液体であり、更に詳しくは、水、又は水と混和性有機溶媒との混合物に、必要に応じて、界面活性剤、乾燥防止剤(潤滑剤)、安定剤、防腐剤等の添加物を添加したものと意味する。

【0081】前記一般式(I)で表わされる油溶性染料が、水性媒体中に分散されてなる着色組成物の実施形態としては、前記油溶性染料と、油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を含有してなる着色微粒子分散物を含む着色組成物が挙げられる。この実施形態において、前記油溶性染料は、油溶性ポリマー及び、所望により、有機溶媒を含む微粒子中に分散された状態で、水性媒体中に分散される。

【0082】前記油溶性染料が水性媒体に分散されてなる着色組成物の、他の実施形態としては、沸点が150°C以上であり、かつ25°Cにおける比誘電率が3~12である、高沸点有機溶媒に溶解した前記油溶性染料を、

水性媒体中に分散してなる染料分散物を含む着色組成物が挙げられる。この実施形態において、前記油溶性染料は、高沸点有機溶媒とともに水性溶媒中に分散される。

【0083】以下、各々の実施形態に用いられる材料について説明する。

#### 一着色微粒子分散物一

着色微粒子分散物は、前記油溶性染料と油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を含有してなる。前記着色微粒子分散物において、前記油溶性染料は、油溶性ポリマー中に分散されているのが好ましい。

【0084】前記油溶性ポリマーとしては、特に制限されることはないが、従来公知のものを目的に応じて適宜選択することができる。例えば、ビニルポリマー、縮合系ポリマー(ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネット)を挙げることができる。

【0085】前記油溶性ポリマーとしては、水不溶型、水分散(自己分散)型、水溶性型のいずれであってもよいが、着色微粒子の製造容易性、分散安定性等の点で水分散型のものが好ましい。前記水分散型のポリマーとしては、イオン性のもの、非イオン性分散性基含有型のもの、あるいはこれらの混合型のもの、いずれであってもよい。前記解離型のポリマーとしては、三級アミノ基等のカチオン性基を有するポリマーやカルボン酸、スルホン酸等のアニオン性の解離性基を有するポリマーが挙げられる。前記非イオン性分散性基含有型のポリマーとしては、ポリエチレンオキシ基等の非イオン性分散性基を有するポリマーが挙げられる。これらの中でも、着色微粒子の分散安定性の点で、アニオン性の解離性基を有するイオン解離型のポリマー、非イオン性分散性基含有型のポリマー、これらの混合型ポリマーが好ましい。

【0086】前記ビニルポリマーを形成するモノマーと

(24)

45

しては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類（エステル基としては、置換基を有していてもよいアルキル基及びアリール基のエステル基であり、アルキル基、アリール基としては、例えば、メチル、エチル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、tert-オクチル、2-クロロエチル、シアノエチル、2-アセトキシエチル、テトラヒドロフルフリル、5-ヒドロキシベンチル、シクロヘキシル、アダマンチル、ノルボルニル、ベンジル、ヒドロキシエチル、3-メトキシブチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル、パーフルオロデシル、フェニル、2, 4, 5-トリメチルフェニル、4-クロロフェニル等）、などが挙げられる。

【0087】ビニルエステル類は、具体的には、置換基を有してもよい脂肪族カルボン酸ビニルエステル（例えば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート）、置換基を有してもよい芳香族カルボン酸ビニルエステル（例えば、安息香酸ビニル、4-メチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル）、などが挙げられる。

【0088】アクリルアミド類、具体的には、アクリルアミド、N-モノ置換アクリルアミド、N, N-ジ置換アクリルアミド（置換基は、置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、シリル基であり、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、tert-ブチル、tert-オクチル、シクロヘキシル、アダマンチル、ノルボルニル、ベンジル、ヒドロキシメチル、エトキシエチル、フェニル、2, 4, 5-テトラメチルフェニル、4-クロロフェニル、トリメチルシリル）、などが挙げられる。

【0089】メタクリルアミド類、具体的にはメタクリルアミド、N-モノ置換メタクリルアミド、N, N-ジ置換メタクリルアミド（例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、tert-ブチル、tert-オクチル、シクロヘキシル、アダマンチル、ノルボルニル、ベンジル、ヒドロキシメチル、エトキシエチル、フェニル、2, 4, 5-トリメチルフェニル、4-クロロフェニル、トリメチルシリル）、などが挙げられる。

【0090】オレフィン類（例えば、エチレン、プロピレン、1-ペンテン、塩化ビニル、ビニリデン、イソブレン、クロロブレン、ブタジエン）、スチレン類（例えば、スチレン、メチルスチレン、イソプロピルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン）、ビニルエーテル類（例えば、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル）などが挙げられる。

46

【0091】その他のモノマーとしては、クロトン酸エステル類、イタコン酸エステル類、マレイン酸エステル類、フマル酸エステル類、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルピロリドン、ビニリデンクロライド、メチレンマロンニトリル、ビニリデン、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、などが挙げられる。

【0092】又、前記の解離性基を有するモノマーとしては、アニオン性の解離性基を有するモノマー、カチオン性の解離性基を有するモノマーが挙げられる。前記アニオン性の解離性基を有するモノマーとしては、例えば、カルボン酸モノマー、スルホン酸モノマー、リン酸モノマー、などが挙げられる。

【0093】前記カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロトン酸、イタコン酸モノアルキルエステル（例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチル）、マレイン酸モノエステル（例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル）、などが挙げられる。

【0094】前記スルホン酸モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロイルオキシアルカンスルホン酸（例えば、アクリロイルオキシエタンスルホン酸、アクリロイルオキシプロパンスルホン酸）、メタクリロイルオキシアルカンスルホン酸（例えば、メタクリロイルオキシエタンスルホン酸、メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸）、アクリルアミドアルカンスルホン酸（例えば、2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸）、メタクリルアミドアルカンスルホン酸（例えば、2-メタクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸）などが挙げられる。

【0095】前記リン酸モノマーとしては、例えば、ビニルホスホン酸、メタクリロイルオキシエチルホスホン酸、などが挙げられる。

【0096】これらの中でも、前記アニオン性の解離性基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミドアルキルスルホン酸、メタクリルアミドアルキルスルホン酸、が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸が、より好ましい。

(25)

47

【0097】前記カチオン性の解離性基を有するモノマーとしては、例えば、ジアルキルアミノエチルアクリレート、ジアルキルアミノエチルメタクリレート等の三級アミノ基を有するモノマー、などが挙げられる。

【0098】又、非イオン性分散性基を有するモノマーとしては、例えば、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとカルボン酸モノマーとのエステル類、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとスルホン酸モノマーとのエステル類、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとりん酸モノマーとのエステル類、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとイソシアネート基含有モノマーから形成されるビニル基含有ウレタン類、ポリビニルアルコール構造を含有するマクロモノマー類、などが挙げられる。前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのエチレンオキシ部の繰り返し数としては8～50が好ましく、10～30がより好ましい。前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基の炭素数としては1～20が好ましく、1～12がより好ましい。

【0099】次に、前記縮合系ポリマーについて詳細に説明する。前記ポリウレタンは、基本的にはジオール化合物とジイソシアネート化合物を原料に重付加反応により合成される。前記ジオール化合物の具体例としては、非解離性のジオールとして、エチレングリコール、1, 2-ブロパンジオール、1, 3-ブロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-ブロパンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、3, 3-ジメチル-1, 2-ブタンジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-ブロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-ブロパンジオール、2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2-ブロピル-1, 3-ブロパンジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、1, 2-オクタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール（平均分子量=200、300、400、600、1000、1500、4000）、ポリプロピレングリコール（平均分子量=200、400、1000）、ポリエステルポリオール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-ブロパン、4, 4-ジヒドロキシフェニルスルホン、などが挙げられる。

【0100】アニオン性基を有するジオール化合物としては、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）ブロピオン酸、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸、2,

48

5, 6-トリメトキシ-3, 4-ジヒドロキシヘキサン酸、2, 3-ジヒドロキシ-4, 5-ジメトキシペンタン酸、2, 4-ジ（2-ヒドロキシ）エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸、及びこれらの塩などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0101】ジイソシアネート化合物の好ましい具体例としては、エチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、1, 3-キシレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルビフェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、などが挙げられる。

【0102】前記ポリエステルは、基本的にはジオール化合物とジカルボン酸化合物から脱水縮合して容易に合成される。前記ジカルボン酸化合物の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ジメチルマロン酸、アジピン酸、ピメリン酸、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルコハク酸、アセトンジカルボン酸、セバシン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2-ブチルテレフタル酸、テトラクロロテレフタル酸、アセチレンジカルボン酸、ポリ（エチレンテレフタレート）ジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、 $\omega$ -ポリ（エチレンオキシ）ジカルボン酸、p-キシリレンジカルボン酸、などが挙げられる。これらの化合物は、ジオール化合物と重縮合を行う際に、カルボン酸のアルキルエステル（例えば、ジメチルエステル）やジカルボン酸の酸塩化物の形で用いてもよいし、無水マレイン酸や無水コハク酸、無水フタル酸のように酸無水物の形で用いてもよい。

【0103】スルホン酸基を有するジカルボン酸化合物及びジオール化合物の好ましい例としては、スルホフタル酸類（例えば、3-スルホフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸、2-スルホテレフタル酸等）、スルホコハク酸、スルホナフタレンカルボン酸類（例えば、4-スルホ-1, 8-ナフタレンジカルボン酸、7-スルホ-1, 5-ナフタレンカルボン酸等）、2, 4-ジ（2-ヒドロキシ）エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸、及びこれらの塩、などが挙げられる。

【0104】前記ジオール化合物としては、前記ポリウレタンにおいて説明したジオール類と、同じ群から選ばれる化合物を用いられる。前記のポリエステルの代表的な合成法は、前記のジオール類とジカルボン酸若しくは

(26)

49

その誘導体との縮合反応であるが、ヒドロキシカルボン酸（例えば、1, 2-ヒドロキシステアリン酸等）を縮合して得ることもできるし、環状のエーテルとラクトン類の開環重合法（講座重合反応6 開環重合（I）三枝武夫著（化合同人、1971年）に詳しい）等の方法で得られるポリエステルも、本発明に好適に用いられる。

【0105】前記ポリアミドは、ジアミン化合物とジカルボン酸化合物の重縮合、アミノカルボン酸化合物の重縮合、若しくはラクタム類の開環重合等によって得ることができる。前記ジアミン化合物としては、エチレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、 $\omega$ -フェニレンジアミン、 $m$ -フェニレンジアミン、 $p$ -フェニレンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、4, 4'-ジアミノフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、キシリレンジアミン、などが挙げられる。前記アミノカルボン酸としては、グリシン、アラニン、フェニルアラニン、 $\omega$ -アミノヘキサン酸、 $\omega$ -アミノデカン酸、 $\omega$ -アミノウンデカン酸、アントラニル酸等が挙げられる。又、開環重合に用いられる単量体としては、 $\omega$ -カプロラクタム、アゼチジノン、ピロリドン、などが挙げられる。前記ジカルボン酸化合物としては、前記ポリエステルにおいて説明したジカルボン酸類と、同じ群から選ばれる化合物が用いられる。

【0106】前記ポリウレアは、基本的にはジアミン化合物とジイソシアネート化合物の重付加、若しくはジアミン化合物と尿素の脱アンモニア反応、によって得ることができる。原料である前記ジアミン化合物は、前記ポリアミドにおいて説明したジアミン類と同じ群から選ばれる化合物を用いることができる。又、原料である前記ジイソシアネート化合物としては、前記ポリウレタンにおいて説明したジイソシアネート類と、同じ群から選ばれる化合物を用いることができる。

【0107】前記ポリカーボネートは、基本的にはジオール化合物と、ホスゲン若しくは炭酸エステル誘導体（例えば、ジフェニルカーボネート等の芳香族エステル等）、を反応させることにより得ることができる。原料であるジオール化合物としては、前記のポリウレタンにおいて説明したジオール類と、同じ群からなる化合物が用いられる。

【0108】前記油溶性ポリマーは、必要な構成原料を一種づつ用いてもよいし、種々の目的（例えば、ポリマーのガラス転移温度（Tg）の調整や溶解性、染料との相溶性、分散物の安定性等）に応じて、それぞれ二種以上を任意の割合で用いることができる。

【0109】前記の油溶性ポリマーの中でも、前記の解離性基を有するものが好ましく、解離性基としては、カルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方を有するものが、より好ましい。解離性基としてカルボキシル

50

基を有するものが、特に好ましい。

【0110】又、前記各々のポリマーの重合後に、ヒドロキシ基、アミノ基等の反応性基に対して酸無水物（例えば、マレイン酸等）を作用させて、反応によって解離性基を導入することもできる。前記の解離性基の含量としては、0.1~3.0 mmol/g が好ましい。含量が少ない場合には、ポリマーの自己乳化性が小さく、含量が多い場合には水溶性が高くなり、染料の分散に適さない傾向にあるからである。

【0111】なお、前記の解離性基として、前記アニオン性の解離性基としては、更に、アルカリ金属（例えば、ナトリウム、カリウム等）又はアンモニウムイオンなどの塩であってもよく、前記カチオン性の解離性基としては、更に、有機酸（例えば、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等）、無機酸（例えば、塩酸、硫酸、リン酸）などの塩であってもよい。

【0112】前記油溶性ポリマーとしては、油溶性染料との相溶性の付与、優れた分散安定性の付与の観点、及び解離性基の導入の容易さ等を勘案すると、ビニルポリマー、ポリウレタン、ポリエステル等が、特に好ましい。

【0113】前記ビニルポリマーの具体例（PA-1）～（PA-41）を、以下に列挙する。括弧内の比は質量比を表わす。本発明は、これらの具体例に、何ら限定されるものではない。

【0114】（PA-1）メチルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体（50:50）

（PA-2）ブチルアクリレート-ステレン共重合体（50:50）

（PA-3）ポリn-ブチルメタクリレート

（PA-4）ポリイソプロピルメタクリレート

（PA-5）ポリ(4-tert-ブチルフェニルアクリレート

（PA-6）n-ブチルメタクリレート-N-ビニル-2-ピロリドン共重合体（90:10）

（PA-7）メチルメタクリレート-塩化ビニル共重合体（70:30）

（PA-8）イソブチルメタクリレート-ブチルアクリレート共重合体（55:45）

（PA-9）酢酸ビニル-アクリラミド共重合体（85:15）

（PA-10）n-ブチルアクリレート-メチルメタクリレート-n-ブチルメタクリレート共重合体（35:35:30）

（PA-11）エチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート共重合体（70:30）

（PA-12）tert-ブチメタクリラミド-メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体（60:30:10）

（PA-13）n-ブチルアクリレート-アクリル酸共

50

(27)

51

重合体 (80 : 20)

(PA-14) sec-ブチルアクリレート-アクリル

酸共重合体 (85 : 15)

(PA-15) イソプロピルアクリレート-アクリル酸  
共重合体 (90 : 10)【0115】 (PA-16) ブチルメタクリレート-2-  
ヒドロキシエチルメタクリレート-アクリル酸共重合  
体 (85 : 5 : 10)(PA-17) イソブチルメタクリレート-テトラヒド  
ロフルフリルアクリレート-アクリル酸共重合体 (6  
0 : 30 : 10)(PA-18) n-ブチルメタクリレート-1H, 1  
H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート-ア  
クリル酸共重合体 (7.5 : 20 : 5)(PA-19) メチルメタクリレート-n-ブチルア  
クリレート-アクリル酸共重合体 (50 : 45 : 5)(PA-20) 3-メトキシブチルメタクリレート-ス  
チレン-アクリル酸共重合体 (35 : 50 : 15)(PA-21) エチルアクリレート-フェニルメタクリ  
レート-アクリル酸共重合体 (72 : 25 : 13)(PA-22) イソブチルメタクリレート-ポリエチ  
ングリコールモノメチルエーテル (エチレンオキシ鎖  
繰り返し数23) のメタクリル酸エステル-アクリル酸  
共重合体 (70 : 20 : 10)(PA-23) エチルメタクリレート-アクリル酸共重  
合体 (95 : 5)(PA-24) イソブチルアクリレート-メトキシスチ  
レン-アクリル酸共重合体 (75 : 15 : 10)(PA-25) イソブチルアクリレート-N-ビニルピ  
ロリドン-アクリル酸共重合体 (60 : 30 : 10)(PA-26) 2, 2, 2-テトラフルオロエチルメタ  
クリレート-メチルメタクリレート-メタクリル酸共重  
合体 (25 : 60 : 15)(PA-27) エチルメタクリレート-2-エトキシエ  
チルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (75 : 1  
5 : 15)(PA-28) tert-オクチルアクリルアミド-ブ  
ロピルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (20 :  
65 : 15)(PA-29) n-ブチルメタクリレート-ジフェニル  
-2-メタクリロイルオキシジエチルホスホネット-メ  
タクリル酸共重合体 (80 : 5 : 15)(PA-30) n-ブチルメタクリレート-フェニル  
アクリルアミド-メタクリル酸共重合体 (70 : 15 :  
15)【0116】 (PA-31) n-ブチルメタクリレート-  
N-ビニルピロリドン-メタクリル酸共重合体 (7  
0 : 15 : 15)(PA-32) n-ブチルメタクリレート-スチレンス  
ルホン酸共重合体 (90 : 10)

52

(PA-33) イソブチルメタクリレート-スチレンス  
ルホン酸共重合体 (90 : 10)(PA-34) n-ブチルメタクリレート-2-アクリ  
ルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体 (9  
0 : 10)(PA-35) イソブチルアクリレート-n-ブチルメ  
タクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタン  
スルホン酸共重合体 (70 : 20 : 10)(PA-36) エチルアクリレート-tert-ブチル  
メタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロ  
パンスルホン酸共重合体 (60 : 30 : 10)(PA-37) tert-ブチルアクリレート-テトラ  
ヒドロフルフリルアクリレート-2-メチルプロパンス  
ルホン酸共重合体 (50 : 40 : 10)(PA-38) tert-ブチルアクリレート-ポリエ  
チングリコールモノメチルエーテル (エチレンオキシ  
鎖繰り返し数23) のメタクリル酸エステル-アクリ  
ルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体  
(60 : 30 : 10)(PA-39) イソブチルアクリレート-N-ビニルピ  
ロリドン-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンス  
ルホン酸共重合体 (60 : 30 : 10)(PA-40) n-ブチルメタクリレート-2-アクリ  
ルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合  
体 (98 : 12)(PA-41) n-ブチルメタクリレート-tert-  
ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチ  
ルブタンスルホン酸ソーダ共重合体 (50 : 35 : 1  
5)【0117】 前記縮合系ポリマーの具体例 (PC-1)  
～(PC-21)について、原料モノマーの形で以下に  
例示する (ただしPC-17以降はポリマーの形で例  
示)が、本発明は、これらに限定されるものではない。  
各ポリマーにおける酸性基はすべて非解離形で表わす。  
又、ポリエステル、ポリアミド等の縮合反応により生成  
するものについては、構成成分は原料の如何にかかわら  
ず、すべてジカルボン酸、ジオール、ジアミン、ヒドロ  
キシカルボン酸、アミノカルボン酸等で表記する。括弧  
内の比は各成分のモル百分率比を意味する。【0118】 (PC-1) トルエンジイソシアネート/  
エチングリコール/1, 4-ブタンジオール (50 /  
15 / 35)(PC-2) トルエジイソシアネート/ヘキサメチレン  
ジイソシアネート/エチングリコール/ポリエチレン  
グリコール ( $M_w = 600$ ) 1, 4-ブタンジオール  
(40 / 20 / 10 / 20)(PC-3) 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネ  
ート/ヘキサメチレンジイソシアネート/テトラエチ  
ングリコール/エチングリコール/2, 2-ビス(ヒ  
ドロキシメチル)プロピオン酸 (40 / 10 / 20 / 2

(28)

53

0/10)

(PC-4) 1, 5-ナフタレンジイソシアネート/ブタンジオール/4, 4'-ジヒドロキシージフェニル-2, 2'-プロパン/ポリプロピレングリコール( $M_w = 4000$ )/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(50/20/5/10/15)

(PC-5) イソホロンジイソシアネート/ジエチレングリコール/ネオペンチルグリコール/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(50/20/20/10)

(PC-6) ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/テトラエチレングリコール/ブタンジオール/2, 4-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸(40/10/10/33/7)

(PC-7) テレフタル酸/イソフタル酸/シクロヘキサンジメタノール/1, 4-ブタンジオール/エチレングリコール(25/25/25/15/10)

(PC-8) テレフタル酸/イソフタル酸/4, 4'-ジヒドロキシージフェニル-2, 2-プロパン/テトラエチレングリコール/エチレングリコール(30/20/20/15/15/)

54

(PC-9) テレフタル酸/イソフタル酸/4, 4'-ベンゼンジメタノール/ジエチレングリコール/ネオペンチルグリコール(25/25/25/15/10)

(PC-10) テレフタル酸/イソフタル酸/5-スルホイソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール(24/24/2/25/25)

(PC-11) 11-アミノウンデカン酸(100)

(PC-12) ポリ(12-アミノドデカン酸)と無水マレイン酸との反応物

10 (PC-13) ヘキサメチレンジアミン/アジピン酸(50/50)

(PC-14) N, N-ジメチルエチレンジアミン/アジピン酸/シクロヘキサンジカルボン酸(50/20/30)

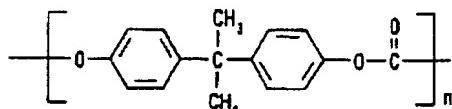
(PC-15) トルエンジイソシアネート/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジアミン(30/20/50)

(PC-16) ヘキサメチレンジアミン/ノナメチレンジアミン/尿素(25/25/50)

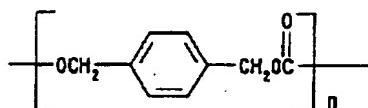
20 【0119】

【化29】

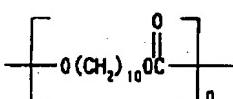
(29)

55  
P C - 1 7

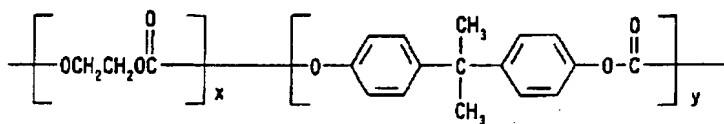
P C - 1 8



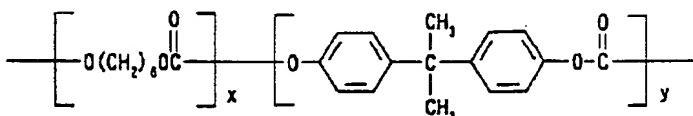
P C - 1 9



P C - 2 0

 $x/y=70/30$ 

P C - 2 1

 $x/y=60/40$ 

【0120】前記の油溶性ポリマーの分子量 ( $M_w$ ) としては、通常  $1000 \sim 200000$  であり、 $2000$  から  $50000$  が好ましい。分子量が  $1000$  未満であると、安定な着色微粒子分散物を得るのが難しくなる傾向にあり、 $200000$  より大きい場合には有機溶媒への溶解性が悪くなったり、有機溶媒溶液の粘度が増加して分散し難くなる傾向にあるからである。

【0121】次に、着色微粒子分散物の製造方法について説明する。本発明の着色微粒子分散物は、前記の油溶性染料と前記の油溶性ポリマーとを水系媒体（少なくとも水を含有する液）中に、着色微粒子の形で分散させることにより製造できる。例えば、予め前記油溶性ポリマーのラテックスを調製し、これに前記油溶性染料を含浸させる方法、あるいは、共乳化分散法、などが挙げられる。これらの中でも、前記共乳化分散法が好ましい。前記共乳化分散法としては、前記油溶性ポリマーと前記油溶性染料とを含有する有機溶媒に水を添加すること、又は、水中に該有機溶媒を添加すること、のいずれかによつて該有機溶媒を乳化させ微粒子化させる方法が好適である。

【0122】なお、前記ラテックスとは、水に不溶な前

記油溶性ポリマーが微細な粒子として水系媒体中に分散したものと意味する。前記分散の状態としては、前記油溶性ポリマーが前記水系媒体中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいは前記油溶性ポリマーが分子中に部分的に親水的な構造を持ち、分子鎖自身が分子状分散したもの、などのいずれであつてもよい。

【0123】ここで、予め前記ポリマーラテックスを作成し、これに前記油溶性染料を含浸させる方法について説明する。この方法の第一の例としては、ポリマーラテックスを調製する第一の工程と、有機溶媒に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ポリマーラテックスを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とからなる。この方法の第二の例としては、ポリマーラテックスを調製する第一の工程と、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記ポリマーラテックスと前記染料微粒子分散液とを混合し着色微粒子分散物を調製する第三の工程とからなる。

この方法の第三の例としては、特開昭55-13947

(30)

57

1号公報に記載されている方法が挙げらる。

【0124】ここで、前記乳化分散法について説明する。この方法の第一の例は、有機溶媒に前記油溶性染料と油溶性ポリマーを溶解した溶液を調製する第一の工程と、ポリマーと染料を含む該有機溶剤溶液と少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第二の工程とを含む。この方法の第二の例は、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製する第一の工程と、有機溶剤に油溶性ポリマーを溶解したポリマー溶液を調製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第三の例は、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製しこの染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散物を調製する第一の工程と、有機溶剤に油溶性ポリマーを溶解しポリマー溶液を調製し、このポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合してポリマー微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記染料微粒子分散物前記ポリマー微粒子分散液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第四の例は、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第一の工程と、有機溶剤に油溶性ポリマーを溶解したポリマー溶液を調製する第二の工程と、前記染料微粒子分散液と前記ポリマー溶液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第五の例は、前記油溶性染料と油溶性ポリマーに対して、少なくとも水を含む液とを混合して、直接、着色微粒子分散物を調製する工程からなる。

【0125】前記着色微粒子分散物において、前記油溶性ポリマーの使用量としては、前記油溶性染料100質量部に対して10～1000質量部が好ましく、50～600質量部がより好ましい。ポリマーの使用量が10質量部未満であると、微細で安定な分散が難しくなる傾向にあり、1000質量部を超えると着色微粒子分散物中の油溶性染料の割合が少なくなり、着色微粒子分散液を水系インクとして使用した場合に配合設計上余裕がなくなる傾向にあるからである。

【0126】前記着色微粒子分散物を製造する際に用いる有機溶剤としては、特に制限はなく、前記油溶性染料や前記油溶性ポリマーの溶解性に基づき、適宜選択することができる。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2-ブロパノール、1-ブロパノール、1-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル等のエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジ

58

オキサン等のエーテル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコール系溶剤、などが挙げられる。前記有機溶剤は、一種単独で用いてもよいし、二種以上併用してもよい。又、水との混合溶剤であってもよい。

【0127】前記有機溶剤の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲内であれば、特には制限はないが、前記油溶性ポリマー100質量部に対して、10～200質量部が好ましく、100～1000質量部が、より好ましい。前記有機溶剤の使用量が10質量部以下であると、着色微粒子の微細で安定な分散が困難となる傾向にあり、2000質量部を超ると、前記有機溶媒を除去するための脱溶媒と濃縮の工程は必須且つ煩雑となり、又、配合設計上余裕がなくなる傾向があるからである。

【0128】前記有機溶剤は、該有機溶剤の水に対する溶解度が10%以下である場合、あるいは該有機溶剤の蒸気圧が水より大きい場合には、着色微粒子分散物の安定性の点から除去されるのが好ましい。前記有機溶剤の除去は、常圧～減圧条件下において10℃～100℃で行うことができ、常圧条件下において40℃～100℃、あるいは減圧条件下において10℃～50℃で行うのが、好ましい。

【0129】前記着色微粒子分散物は、目的に応じて適宜選択した添加剤を含んでもよい。前記添加剤としては、例えは、中和剤、分散剤、分散安定剤、あるいは後述の高沸点有機溶媒、などが挙げられる。前記中和剤としては、前記の油溶性ポリマーが未中和の解離性基を有する場合に、該着色微粒子分散物液のpH調節、自己乳化性調節、分散安定性の付与などの点で使用することができる。前記中和剤は、分散液を調製する前にポリマーとして取り出す時点で添加してもよいし、分散を行いういづれかの工程、若しくは分散終了後に添加してもよい。前記中和剤としては、アニオン性解離性基に対しては、有機塩基（例えは、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等）、無機アルカリ（アルカリ金属の水酸化物では、例えは、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等、炭酸塩では、例えは、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等）、アンモニアなどが挙げられる。カチオン性解離性基に対しては、有機酸（例えは、シュウ酸、ギ酸、酢酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等）、無機酸（例えは、塩酸、リン酸、硫酸）など挙げられる。前記中和剤は、着色微粒子分散物における分散安定性を向上させる観点からは、pH4.5～10.0となるよう添加するのが好ましく、pH6.0～10.0となるよう添加するのが、より好ましい。

【0130】前記分散剤、分散安定剤は、前記ポリマーラテックス、前記油溶性ポリマー溶液、染料溶液、少な

(31)

59

くとも水を含む溶液等のいずれに添加してもよく、油溶性ポリマー及び／又は染料微粒子分散液を調製する前工程の油溶性ポリマー、染料溶液、水を含む溶液、に添加するのが好ましい。前記分散剤、分散安定剤としては、カチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、水溶性又は水分散性の低分子化合物、オリゴマー、などが挙げられる。分散剤、分散安定剤の添加量としては、油溶性染料と油溶性ポリマーの合計の0～100質量%が好ましく、0～20質量%が、より好ましい。

【0131】又、前記着色微粒子分散物は、後述の高沸点有機溶媒を含むことが好ましい。高沸点有機溶媒は染料の1~1000質量%、好ましくは10~400質量%で用いられる。高沸点有機溶媒は一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0132】前記着色微粒子の着色微粒子分散物における含有量としては、1～45質量%が好ましく、2～30質量%がより好ましい。含有量は、希釈、蒸発、限外濾過等により、適宜調整することができる。前記着色微粒子の平均粒径としては、1～500nmが好ましく、3～300nmが、より好ましい。粒径分布に関しては、特に制限がないが、広く粒径分布を持つものでも、単分散の粒径分布を持つものでもよい。粒径及び粒径分布は、遠心分離、濾過等の手段により調整することができる。

### 【0133】—染料分散物—

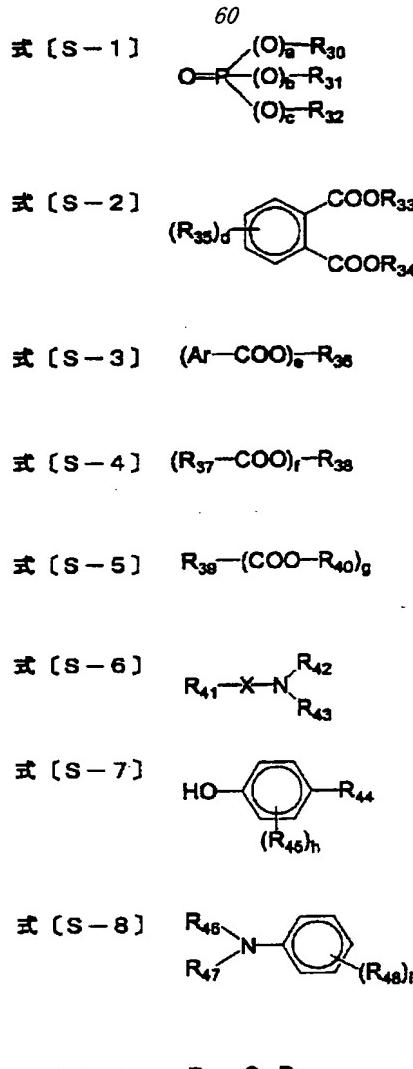
前記染料分散物は、高沸点有機溶媒に溶解した前記油溶性染料を水性媒体中に分散してなる。前記高沸点有機溶媒の沸点としては、150℃以上であることが必要であり、170℃以上が好ましい。前記高沸点有機溶媒の誘電率としては、3～12であることが必要であり、4～10が好ましい。ここでいう誘電率とは、25℃における真空中に対する比誘電率を表す。

【0134】前記高沸点有機溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、米国特許第2,322,027号等に記載の化合物が挙げられ、リン酸エステル類、脂肪酸エ斯特ル類、フタル酸エステル類、安息香酸エ斯特ル類、フェノール類、アミド系類の高沸点有機溶媒が好ましい。

【0135】前記高沸点有機溶媒としては、下記式 [S-1] から [S-9] で表される化合物が特に好ましい。

[0136]

[化301]



〔0137〕前記式〔S-1〕において、R<sup>30</sup>、R<sup>31</sup>及びR<sup>32</sup>は、それぞれ独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。また、a、b及びcは、それぞれ独立に、0又は1を表す。

【0138】前記式〔S-2〕において、R<sup>33</sup>及びR<sup>34</sup>は、それぞれ独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。R<sup>35</sup>は、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I以下同じ)、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基を表す。dは、0～3の整数を表す。dが複数のとき、複数のR<sup>35</sup>は同じであってもよいし、異なっていてもよい。

【0139】前記式 [S-3]において、 $A_r$ は、アリール基を表す。 $e$ は、1～6の整数を表す。 $R^{36}$ は、 $e$ の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0140】前記式[S-4]において、R<sup>37</sup>は、脂肪族基を表す。fは、1～6の整数を表す。R<sup>38</sup>は、f価の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水

67

表題を書く

【0141】前記式 [S-5]において、gは、2～6の整数を表す。R<sup>39</sup>は、g価の炭化水素基（ただしアリール基を除く）を表す。R<sup>40</sup>は、脂肪族基又はアリール基を表す。

【0142】前記式[S-6]において、R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>及びR<sup>43</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基又はアリール基を表す。Xは、-CO-又はSO<sub>2</sub>-を表す。R<sup>41</sup>とR<sup>42</sup>と、又は、R<sup>42</sup>とR<sup>43</sup>とは、互いに結合して環を形成していくてもよい。

【0143】前記式[S-7]において、R<sub>44</sub>は、脂肪族基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基又はシアノ基を表す。R<sub>45</sub>は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。hは、0～3の整数を表す。hが複数のとき、複数のR<sub>45</sub>は同じであってもよいし、異なっていてもよい。

【0144】前記式 [S-8]において、R<sub>46</sub>及びR<sub>47</sub>は、それぞれ独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。R<sub>48</sub>は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。iは、0~4の整数を表す。iが複数のとき、複数のR<sub>48</sub>は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

〔0145〕前記式〔S-9〕において、R<sub>49</sub>及びR<sub>50</sub>は、脂肪族基又はアリール基を表す。jは、1又は2を表す。

【0146】前記式[S-1]～[S-9]において、R<sub>30</sub>～R<sub>35</sub>、R<sub>37</sub>、R<sub>40</sub>～R<sub>50</sub>が脂肪族基又は脂肪族基を含む基であるとき、該脂肪族基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、また不飽和結合を含んでいてもよく、置換基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシリ基、アシルオキシ基、エポキシ基等が挙げられる。

【0147】前記式[S-1]～[S-9]において、R<sup>30</sup>～R<sup>35</sup>、R<sup>37</sup>、R<sup>40</sup>～R<sup>50</sup>が環状脂肪族基、即ちシクロアルキル基であるか、又はシクロアルキル基を含む基であるとき、該シクロアルキル基は、3～8員の環内に不飽和結合を含んでもよく、また置換基や架橋基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、脂肪族基、ヒドロキシリ基、アシリ基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基、アルキル基等が挙げられ、該架橋基の例としては、メチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基等が挙げられる。

〔0148〕前記式〔S-1〕～〔S-9〕において、R<sub>30</sub>～R<sub>35</sub>、R<sub>37</sub>、R<sub>40</sub>～R<sub>50</sub>がアリール基又はアリール基を含む基であるとき、該アリール基は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基、アリールオ

(32)

62

キシ基、アルコキシカルボニル基等の置換基で置換され  
ていてもよい。

〔0149〕前記式〔S-3〕、前記式〔S-4〕及び前記式〔S-5〕において、R<sup>36</sup>、R<sup>38</sup>又はR<sup>39</sup>が炭化水素基であるとき、該炭化水素基は、環状構造（例えばベンゼン環、シクロヘキサン環、シクロヘキサン環）や不飽和結合を含んでいてもよく、また置換基を有してもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エポキシ基、等が挙げられる。

【0150】次に、本発明において特に好ましい高沸点有機溶媒について説明する。

【0151】前記式 [S-1]において、R<sup>30</sup>、R<sup>31</sup>及びR<sup>32</sup>は、炭素原子数（以下C数と略す）3～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えばn-ブチル、2-エチルヘキシル、3, 3, 5-トリメチルヘキシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、ベンジル、オレイル、2-クロロエチル、2, 3-ジクロロプロピル、2-ブキシエチル、2-フェノキシエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-t-ブチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル、クレジル、p-ノニルフェニル、キシクル、クメニル、p-メトキシフェニル、p-メトキシカルボニルフェニル）である。a、b及びcは、それぞれ独立に、0又は1であり、好ましくは総て1である。

〔0152〕前記式〔S-2〕において、R<sup>33</sup>及びR<sup>34</sup>は、C数4～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えば前記R<sup>1</sup>について挙げたアルキル基と同じ基）

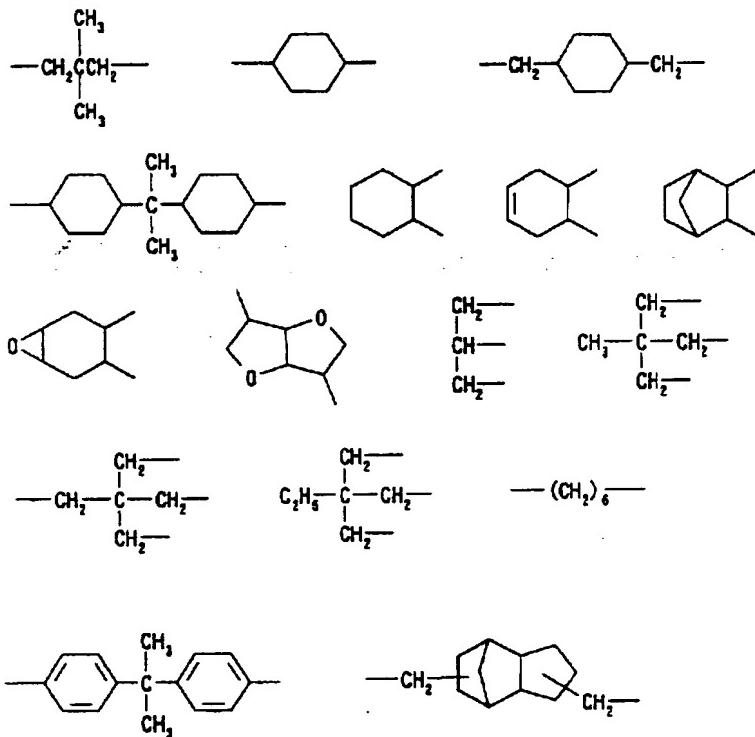
30 エトキシカルボニルメチル、1, 1-ジエチルプロピル、2-エチル-1-メチルヘキシル、シクロヘキシルメチル、1-エチル-1, 5-ジメチルヘキシル、3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル) 又はC数6~24(好ましくは6~18)のアリール基(例えば前記R1について挙げたアリール基、4-t-ブチルフェニル、4-t-オクチルフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル、2, 4, -ジ-t-ブチルフェニル、2, 4, -ジ-t-ペンチルフェニル)である。R<sup>35</sup>は、ハロゲン原子(好ましくはC

1)、C数1～18のアルキル基(例えばメチル、イソプロピル、t-ブチル、n-ドデシル)、C数1～18のアルコキシ基(例えばメトキシ、n-ブトキシ、n-オクチルオキシ、メトキシエトキシ、ベンジルオキシ)、C数6～18のアリールオキシ基(例えばフェノキシ、p-トリルオキシ、4-メトキシフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ)又はC数2～19のアルコキカルボニル基(例えばメトキカルボニル、n-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシリオキシカルボニル)又はC数6～25のアリールオキシカルボニル基である。dは、0又は1である。

(33)

63

【0153】前記式〔S-3〕において、Arは、C数6~24(好ましくは6~18)のアリール基(例えばフェニル、4-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、1-ナフチル、4-n-ブトキシフェニル、1,3,5-トリメチルフェニル)であり、bは1~4(好ましくは1~3)の整数であり、R<sup>36</sup>は、e値のC数2\*



【0155】又は、e値の炭素原子数4~24(好ましくは4~18)のエーテル結合で互いに結合した炭化水素基〔例えば、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>※〕

\* CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、更に以下の基が挙げられる。

30 【0156】

【化32】



【0157】前記式〔S-4〕において、R<sup>37</sup>は、C数3~24(好ましくは3~17)の脂肪族基(例えばn-プロピル、1-ヒドロキシエチル、1-エチルペンチル、n-ウンデシル、ペントデシル、8,9-エポキシヘptaデシル、シクロプロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル)であり、fは、1~4(好ましくは1~3)の整数であり、R<sup>38</sup>は、f値のC数2~24(好ましくは2~18)の炭化水素基又はc値の炭素原子数4~24(好ましくは4~18)のエーテル結合

で互いに連結した炭化水素基(例えば前記R<sup>36</sup>について挙げた基)である。

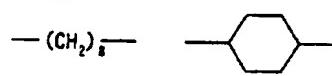
【0158】前記式〔S-5〕において、gは、2~4(好ましくは2又は3)であり、R<sup>39</sup>は、g値の炭化水素基〔例えば、-CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-、更に以下の基が挙げられる。〕

40 【0159】

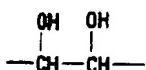
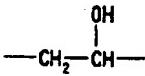
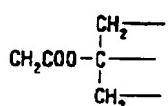
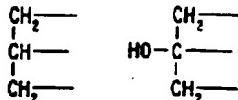
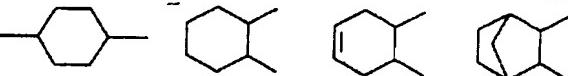
【化33】

(34)

65



66



【0160】R<sup>40</sup>は、C数4～24（好ましくは4～18）の脂肪族基又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば、前記R<sup>33</sup>について挙げた脂肪族基、アリール基）である。

【0161】前記式〔S-6〕において、R<sup>41</sup>は、C数3～20の脂肪族基〔例えばn-プロピル、1-エチルペンチル、n-ウンデシル、n-ペントデシル、2,4-ジ-t-ペニルフェノキシメチル、4-t-オクチルフェノキシメチル、3-(2,4-ジ-t-ブチルフェノキシ)プロピル、1-(2,4-ジ-t-ブチルフェキシ)プロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル〕又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記A<sub>r</sub>について挙げたアリール基）である。R<sup>42</sup>及びR<sup>43</sup>は、C数3～24（好ましくは3～18）の脂肪族基（例えばイソプロピル、n-ブチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-ドデシル、シクロペンチル、シクロプロピル）又はC数6～18（好ましくは6～15）のアリール基（例えばフェニル、1-ナフチル、p-トリル）である。R<sup>42</sup>とR<sup>43</sup>とが互いに結合し、Nとともにピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環を形成してもよく、R<sup>41</sup>とR<sup>42</sup>とが互いに結合してピロリドン環を形成してもよい。Xは、-CO-又はSO<sub>2</sub>を表し、-CO-が好ましい。

【0162】前記式〔S-7〕において、R<sup>44</sup>は、C数3～24（好ましくは3～18）の脂肪族基（例えばイソプロピル、t-ブチル、t-ペニル、t-ヘキシル、t-オクチル、2-ブチル、2-ヘキシル、2-オクチル、2-ドデシル、2-ヘキサデシル、t-ペントデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル）、C数5～24（好ましくは5～17）のアルコキシカルボニル基（例えばn-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル、n-ドデシルオキシカルボニル）C数3～24（好ましくは3～18）のアルキルスルホニル基（例えばn-ブチルスルホニル、n-ドデシルスルホニル）、C数6～30（好ましくは6～24）のアリールスルホニル基（例えばp-トリルスルホニル、p-ドデシルフェニルスルホニル、p-ヘキサデシルオキシフェニルスルホニル）、C数6～32（好ましくは6～

24）のアリール基（例えばフェニル、p-トリル）又はシアノ基である。

【0163】R<sup>45</sup>は、ハロゲン原子（好ましくはCl<sub>1</sub>）、C数3～24（好ましくは3～18）のアルキル基（例えば前記R<sup>44</sup>について挙げたアルキル基）、C数5～17のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル、シクロヘキシル）、C数6～32（好ましくは6～24）のアリール基（例えばフェニル、p-トリル）C数1～24（好ましくは1～18）のアルコキシ基（例えばメトキシ、n-ブトキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ベンジルオキシ、n-ドデシルオキシ、n-ヘキサデシルオキシ）又はC数6～32（好ましくは6～24）のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-t-ブチルフェノキシ、p-t-オクチルフェノキシ、m-ペントデシルフェノキシ、p-ドデシルオキシフェノキシ）であり、hは1～2の整数である。

【0164】前記式〔S-8〕において、R<sup>46</sup>及びR<sup>47</sup>は、前記R<sup>42</sup>及びR<sup>43</sup>と同じであり、R<sup>48</sup>は前記R<sup>45</sup>と同じである。

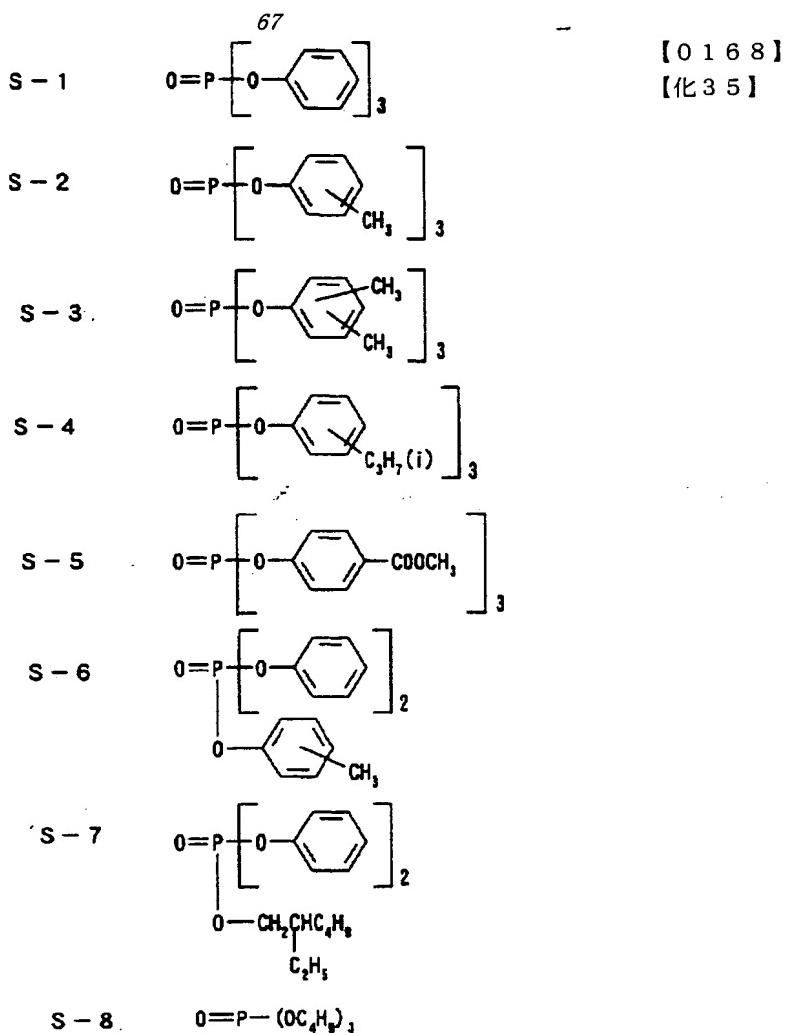
【0165】前記式〔S-9〕において、R<sup>49</sup>及びR<sup>50</sup>は、前記R<sup>30</sup>、R<sup>31</sup>及びR<sup>32</sup>と同じである。jは1又は2を表し、1が好ましい。

【0166】以下に、前記高沸点有機溶媒の具体例（前記〔S-1〕で表される化合物としてのS-1～23、前記〔S-2〕で表される化合物としてのS-24～39、前記〔S-3〕で表される化合物としてのS-40～44、前記〔S-4〕で表される化合物としてのS-45～50、前記〔S-5〕で表される化合物としてのS-51～58、前記〔S-6〕で表される化合物としてのS-59～67、前記〔S-7〕で表される化合物としてのS-68～75、前記〔S-8〕で表される化合物としてのS-76～79、及び、前記〔S-9〕で表される化合物としてのS-80～81を示す。

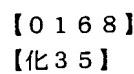
【0167】

【化34】

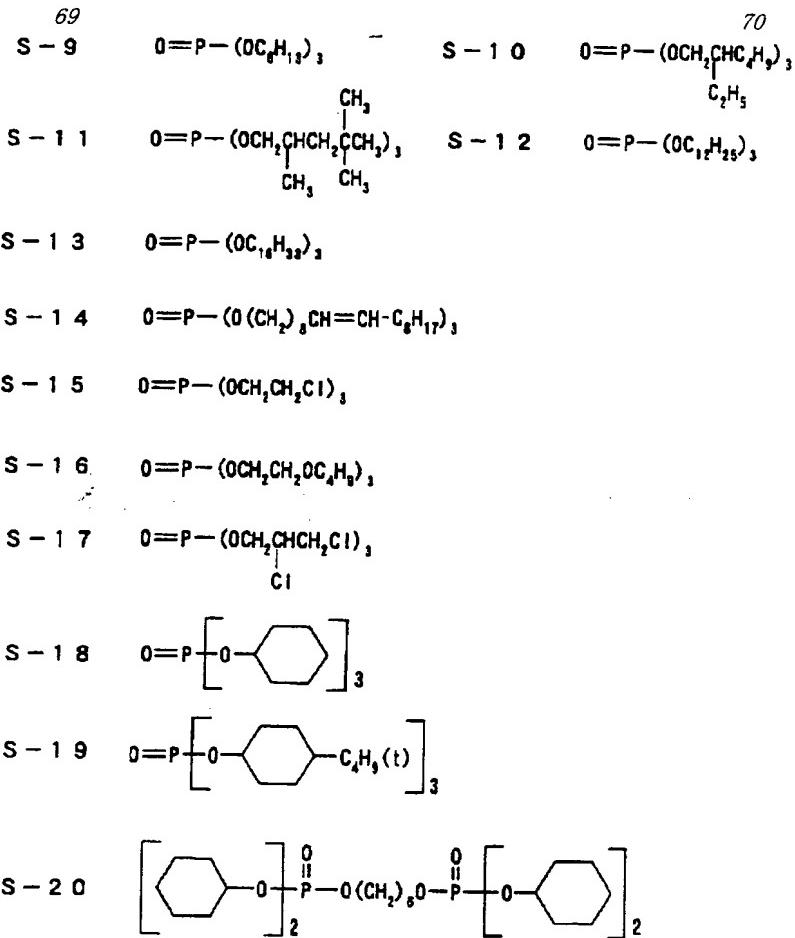
(35)



68



(36)

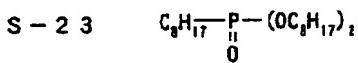
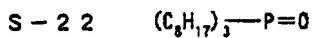
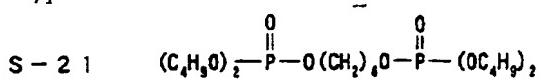


【0169】

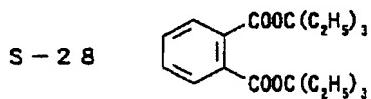
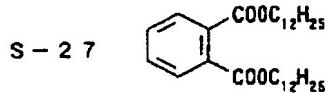
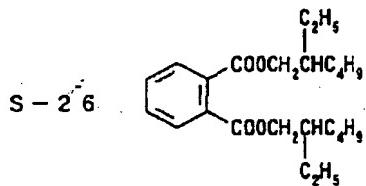
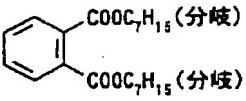
【化36】

(37)

71



S - 2 5



72

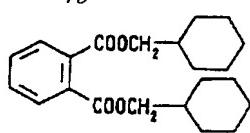
【0170】

【化37】

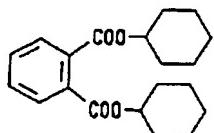
(38)

73

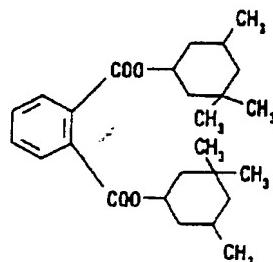
S - 2 9



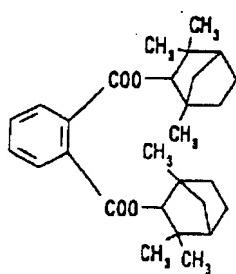
S - 3 0



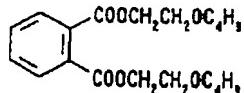
S - 3 1



S - 3 2



S - 3 3

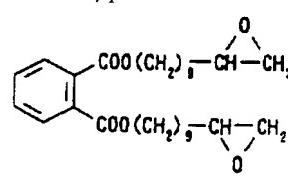


【0171】

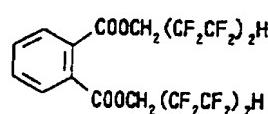
【化38】

74

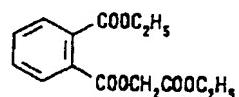
S - 3 4



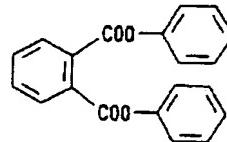
S - 3 5



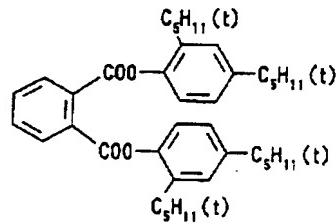
S - 3 6



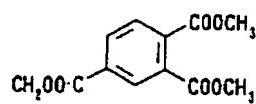
S - 3 7



S - 3 8



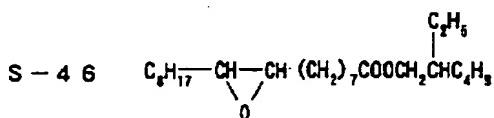
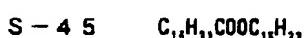
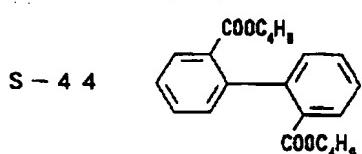
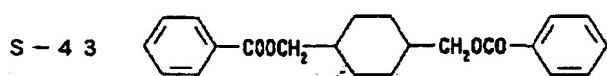
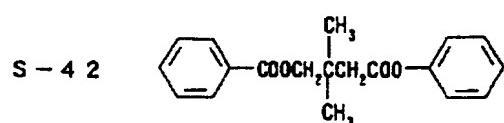
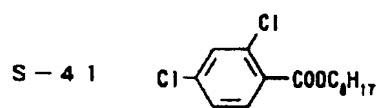
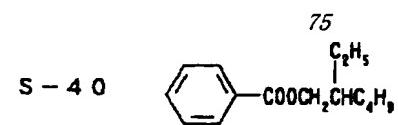
S - 3 9



【0172】

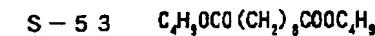
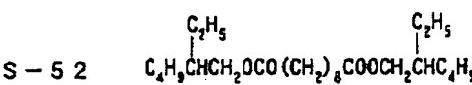
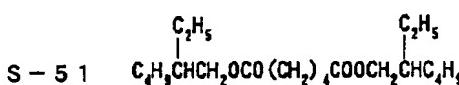
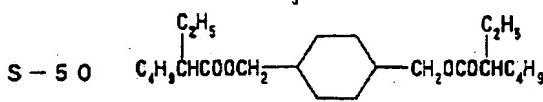
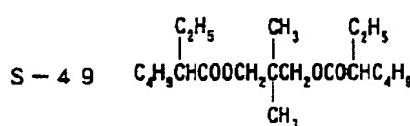
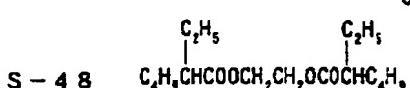
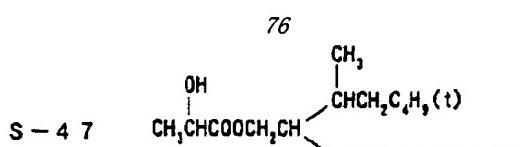
【化39】

(39)



【0173】

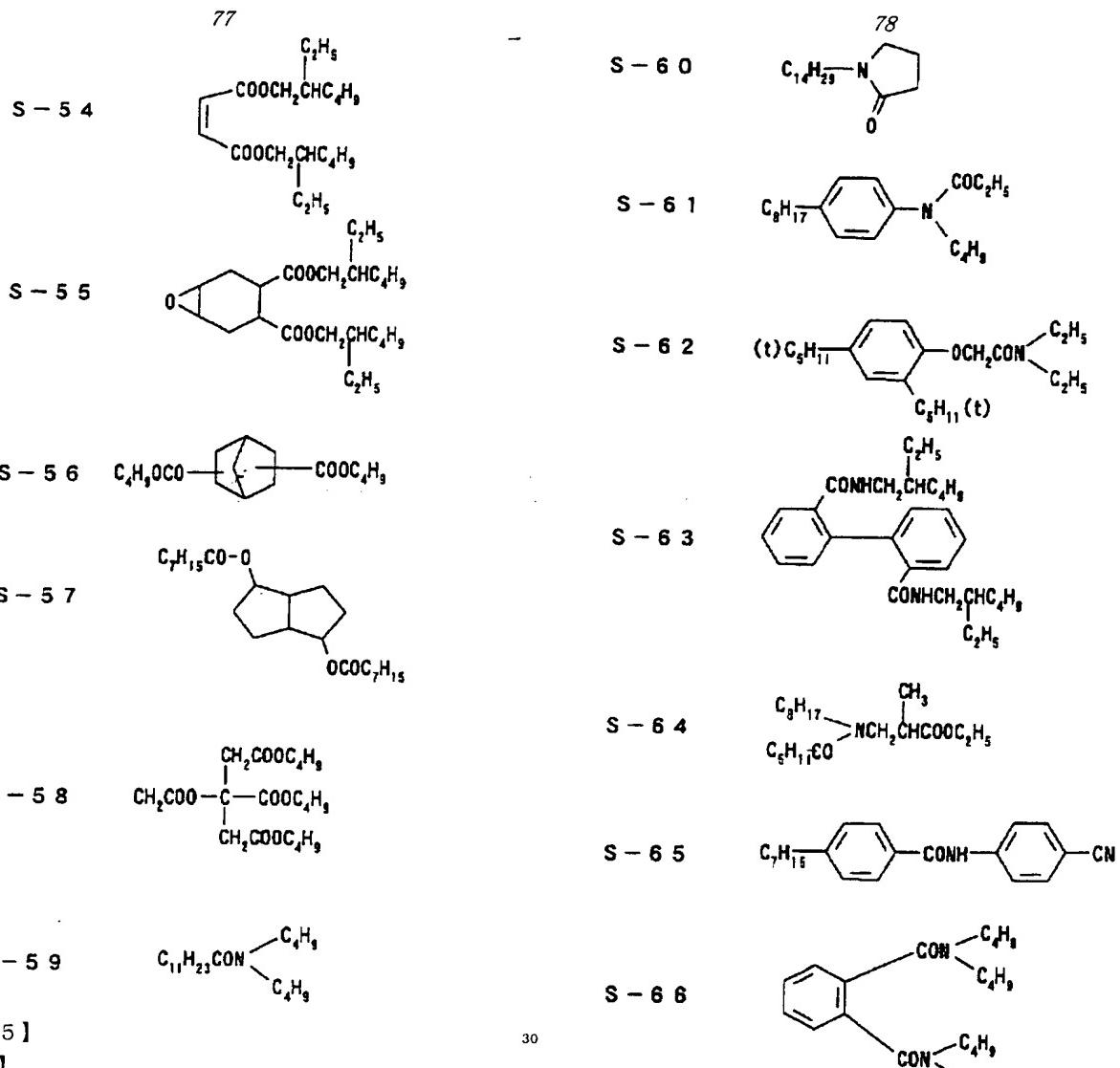
【化40】



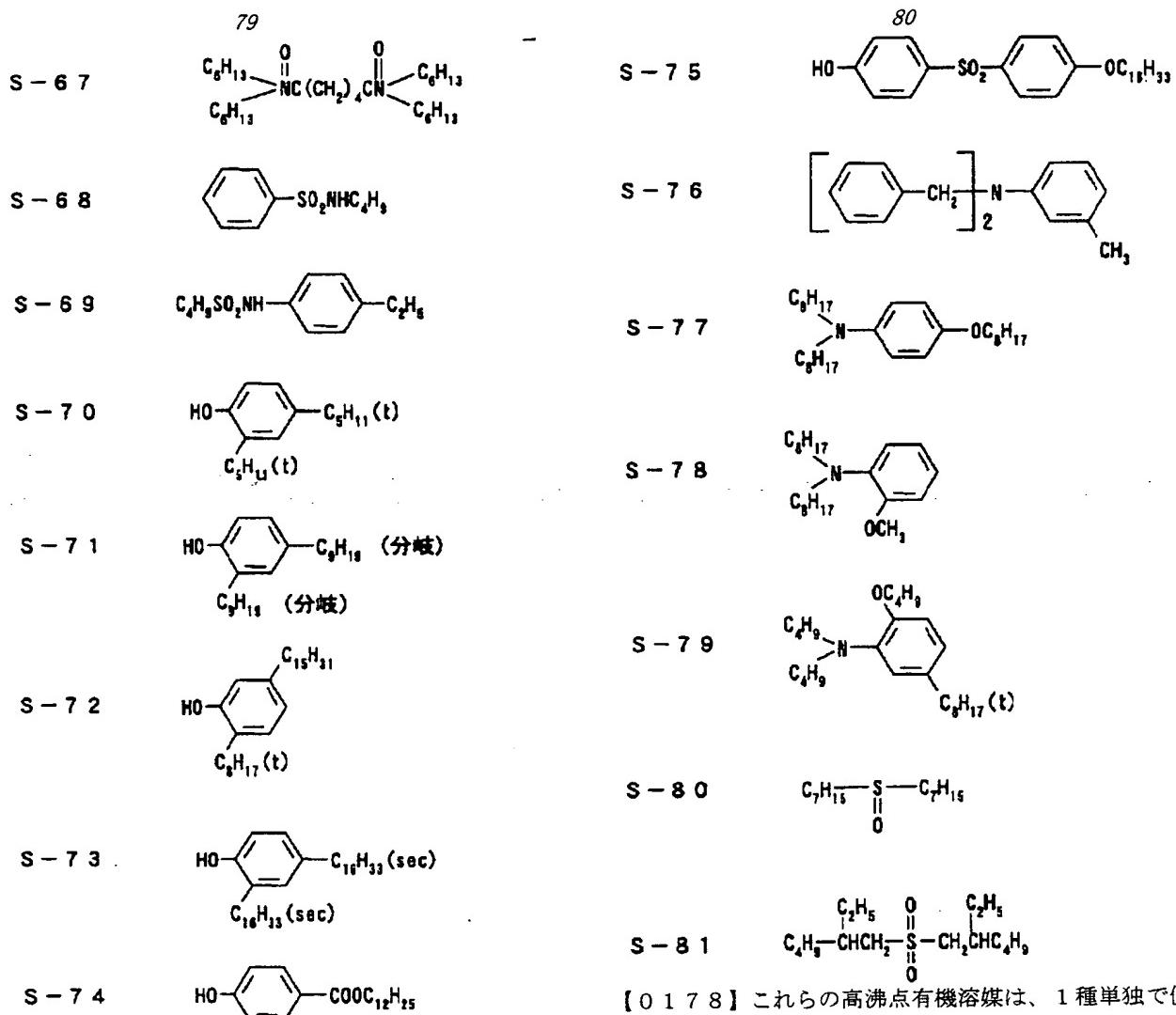
【0174】

【化41】

(40)



(41)



【0177】  
【化44】

【0178】これらの高沸点有機溶媒は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、例えば、トリクレジルホスフェートとジブチルフタレートとの併用、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケートとの併用、ジブチルフタレートとポリ(N-t-ブチルアクリルアミド)との併用、などが挙げられる。

【0179】前記高沸点有機溶媒の前記以外の化合物の例としては、及び/又は、これら高沸点有機溶媒の合成方法としては、例えば、米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同

(42)

81

第286, 253A号、同第289, 820A号、同第309, 158A号、同第309, 159A号、同第309, 160A号、同第509, 311A号、同第510, 576A号、東独特許第147, 009号、同第157, 147号、同第159, 573号、同第225, 240A号、英國特許第2, 091, 124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

【0180】本発明においては、前記高沸点有機溶媒と共に低沸点有機溶媒を併用することができる。該低沸点有機溶媒は、常圧で沸点150℃以下（通常、約30℃以上）の有機溶媒であり、例えば、エステル類（例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、 $\beta$ -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート）、アルコール類（例えばイソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール）、ケトン類（例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン）等が好適に挙げられる。

【0181】前記乳化分散は、前記高沸点有機溶媒に、場合によっては前記高沸点有機溶媒と前記低沸点有機溶媒との混合溶媒に、前記油溶性染料を溶かした油相を、前記水系媒体による水相中に分散し、該油相の微少油滴（前記分散粒子）を形成することにより行われる。前記油相の微少油滴（前記分散粒子）の形成には、前記水相中に前記油相を添加する方法が一般的であるが、前記油相中に前記水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。

【0182】前記乳化分散の際、前記水相及び前記油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、潤滑剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

【0183】前記界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホカハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪

82

酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンプロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤、また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS（Ari Products & Chemicals社）、また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミノキシドのようなアミノキシド型の両性界面活性剤、また、特開昭59-157, 636号の(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載のものも好適に挙げられる。

【0184】本発明においては、これらの界面活性剤と共に、乳化直後の安定化を図る目的で水溶性ポリマーを添加することができる。前記水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体、また、多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマー、などが好適に挙げられる。

【0185】前記乳化分散により、前記油溶性染料を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのは、その粒子サイズのコントロールである。インクジェット記録方法により画像を形成した際の色純度や濃度を高めるには、前記染料分散物における分散粒子の平均粒子サイズを小さくすることが必須であり、体積平均粒子サイズで100nm以下が好ましく、1～50nmがより好ましい。

【0186】また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな役割を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによって、インクジェット用インクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するために、インクジェット用インクにした時にインク1μl中において、5μm以上の粒子を10個以下、1μm以上の粒子を1000個以下に抑えることが好ましい。

【0187】これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることができる。これらの分離手段は、乳化分散直後に行ってよいし、乳化分散物に潤滑剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。前記染料分散液における分散粒子の平均粒子サイズを小さくし、かつ粗大粒子をなくす有効な手段として、機械的攪拌を行う乳化分散装置を好適に用いることができる。

【0188】前記乳化分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、本発明においては、高圧乳化分散

(43)

83

装置が好ましく、その中でも、高圧ホモジナイザーを特に好ましい。

【0189】前記高圧ホモジナイザーは、U.S.-4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー(A. P. V GAULIN INC.)、マイクロフルイダイザー(MICROFLUIDEX INC.)、アルティマイザー(株式会社スギノマシン)等が挙げられる。

【0190】また、近年になってU.S.-5720551号に記載されているような、超高压ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高压ジェット流を用いた乳化分散装置の例として、DeBEE2000(BE E INTERNATIONAL LTD.)が挙げられる。

【0191】前記高圧乳化分散装置を用いて乳化分散する際の圧力としては、50MPa以上(500bar以上)が好ましく、60MPa以上(600bar以上)がより好ましく、180MPa以上(1800bar以上)が更に好ましい。本発明においては、前記乳化分散の際、例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのが特に好ましい。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクジェット用インクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させるのも好ましい。

【0192】前記乳化分散の際、前記高沸点有機溶媒に加えて前記低沸点有機溶媒を含む場合、前記乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から、前記低沸点溶媒を実質的に除去するのが好ましい。前記低沸点溶媒を実質的に除去する方法としては、該低沸点有機溶媒の種類に応じて各種の公知の方法、例えば、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等を採用することができる。前記低沸点有機溶剤の除去工程は、乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

【0193】(インクジェット用インク) 本発明の着色組成物は、各種分野に使用することができ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等のインク組成物として好適である。以下に説明する本発明のインクジェット用インクに、特に好適に使用することができる。

【0194】本発明のインクジェット用インクは、本発明の着色組成物を含有してなり、さらに、必要に応じて、適宜選択したその他の成分を含有していくてもよい。前記その他の成分としては、例えば、乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防黴剤、pH調節剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知添加剤が挙げら

84

れる。

【0195】前記乾燥防止剤は、インクジェット記録方法に用いるノズルのインク噴射口において該インクが乾燥する事による目詰まりを防止する目的で好適に使用される。前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,3-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノエチル(又はブチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体等が挙げらる。これらの内グリセリンジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。又、これらは、一種単独で用いてもよいし、二種以上併用して用いてもよい。これらの乾燥防止剤は、インク中に10~50質量部含有することが好ましい。

【0196】前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムや上記乳化分散用界面活性剤として掲げたノニオン性界面活性剤等が挙げられる。これらは、インクジェット用インク中に、10~30質量%添加されれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起こさない範囲で添加される。

【0197】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサ

(44)

85

ゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤なども挙げられる。

【0198】前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤が好適に挙げられる。前記有機系の褪色防止剤としては、例えば、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などが挙げられる。前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体などが挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物などが好適に挙げられる。

【0199】前記防黴剤としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオナー-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オノン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に0. 02～1. 00質量%使用するのが好ましい。

【0200】前記pH調整剤としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩、酢酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸二ナトリウム等の無機塩基、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機塩基が挙げられる。

【0201】前記表面張力調整剤としては、例えば、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えば、上記の乳化分散に用いる界面活性剤を用いることができるが、ここで用いられる界面活性剤は25℃での水に対する溶解度が0. 5%以上のものが好ましい。

【0202】前記分散剤及び前記分散安定剤としては、上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、などが好適に挙げられる。前記消泡剤としては、フッソ系、シリコーン系化合物やEDTAに代表されるれるキレート剤等などが挙げられる。

【0203】なお、インクジェット用インクのpHとしては、保存安定性の向上の点で、6～10が好ましく、7～10がより好ましい。前記インクジェット用インクの表面張力としては、20～60mN/mが好ましく、25～45mN/mがより好ましい。前記インクジェット用インクの粘度としては、30mPa·s以下が好ましく、20mPa·s以下がより好ましい。

【0204】(インクジェット記録方法) 本発明のイン

86

クジェット用インクは、以下の本発明のインクジェット記録方法に好適に用いられる。前記インクジェット記録方法においては、前記本発明のインクジェット用インクを用いて受像材料に記録を行う。なお、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて、適宜選択することができる。

#### 【0205】-受像材料-

前記受像材料としては、特に制限はなく、公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば、特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-2117473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器、等が挙げられる。

【0206】本発明においては、前記受像材料の中でも、受像層を支持体上有してなる記録紙及び記録フィルムが特に好ましい。

【0207】前記支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能であり、また、これらの外、合成紙、プラスチックフィルムシートなどであってもよい。前記支持体の厚みとしては、10～250μm程度であり、その坪量としては、10～250g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0208】前記支持体には、そのまま前記受像層を設けてもよいし、バックコート層を更に設けてもよく、また、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、前記受像層及びバックコート層を設けてもよい。前記支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

【0209】前記支持体の中でも、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタート、ポリブテン及びそれらのコポリマー等）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0210】前記受像層は、前記支持体上に設けられ、顔料や水性バインダーが含有される。前記顔料としては、白色顔料が好ましく、該白色顔料としては、例え

(45)

87

ば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料、等が好適に挙げられる。これらの白色顔料の中でも、無機顔料が好ましく、多孔性無機顔料がより好ましく、細孔面積の大きな合成非晶質シリカ等が、特に好ましい。前記合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが好ましい。

【0211】前記水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが、前記顔料に対する付着性、受像層の耐剥離性の点で好ましい。

【0212】前記受像層は、前記顔料及び前記水性バインダーの外に、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0213】前記媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。前記ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0214】前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であ

88

り、カチオン樹脂が特に好適に挙げられる。前記カチオン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらの中でも、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが特に好ましい。これらのカチオン樹脂の含有量としては、前記受像層の全固形分に対し1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

【0215】前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中でも、硫酸亜鉛が特に好ましい。

【0216】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スペリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。前記界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。前記有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0217】前記その他の添加剤としては、例えば、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤、等が挙げられる。なお、前記受像層は、1層であってもよいし、2層以上であってもよい。

【0218】前記受像層の厚みとしては、10~50μmが好ましく、20~40μmがより好ましい。

【0219】前記受像材料には、バックコート層を設けることもでき、該バックコート層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の添加剤、が挙げられる。

【0220】前記バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サテンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエ

(46)

89

チレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0221】前記バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

【0222】前記バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤、等が挙げられる。

【0223】前記受像材料における構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。前記ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、該層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスを前記バックコート層に添加すると、該層のカールを防止できる。

【0224】インクジェット記録方式には、特に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式、等のいずれであってもよい。なお、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式、が含まれる。

【0225】

【実施例】以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらに何ら限定されない。なお、以下において「部」及び「%」は、特に断りがない限り、「質量部」及び「質量%」を表す。

【実施例1】

<製造例1>着色微粒子分散物（B-1）の調製  
イソプロピルアルコール4部、t-ブタノール6部、油溶性ポリマー（PA-14）（酸含量2.07m

90

$\text{mol/g}$ ）1.2部、及び油溶性染料（D-1）0.8部の混合液に、 $2\text{mol/L}$ 水酸化ナトリウムを油溶性ポリマーの酸が中和される量を徐々に加えた後、80℃まで加温させた後、攪拌しながら水30部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分15%の着色微粒子分散物を調製した。以下、この着色微粒子分散物をB-1と略記する（表1）。

【0226】<製造例2>着色微粒子分散物（B-2）の調製

酢酸エチル3部、シクロヘキサン0.5部、油溶性ポリマー（PA-19）（酸含量0.69mmol/g）1.4部、油溶性染料（D-7）0.6部の混合液を調製した。一方、前記の油溶性ポリマーの酸が中和される量の $2\text{mol/L}$ 水酸化ナトリウムと水15部、ジ（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム0.2部の混合液調製した。この2種の混合液を合わせ、ホモナイザーにて混合乳化した後、減圧下40℃で濃縮し、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。以下、これを着色微粒子分散物B-2と略記する（表1）。

【0227】<製造例3～10>製造例1と同様な方法で、B-3～B-8を、製造例2と同様な方法でB-9及びB-10を製造した。（表1）

<製造例11>着色微粒子分散物（B-11）の調製  
イソプロピルアルコール4部、t-ブタノール6部、油溶性ポリマー（PA-19 酸含有量0.69mmol/g）1.2部、油溶性染料（D-15）0.5部及び示高沸点有機溶媒（S-2）0.30部の混合液に $2\text{mol/L}$ の水酸化ナトリウムを油溶性ポリマーの酸が中和される量を徐々に加えた後、80℃まで昇温させ攪拌しながら水30部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分24%の着色微粒子分散物を調製した。以下、これを着色微粒子分散物（B-11）と略記する（表1）。

【0228】<製造例12>着色微粒子分散物（B-12）の調製

イソプロパノール4部、t-ブタノール6部、油溶性ポリマー（PC-10酸含有量0.08mmol/g）1.2部、油溶性染料（D-15）0.4部及び示高沸点有機溶媒（S-24）0.4部の混合液に、 $2\text{mol/L}$ 水酸化ナトリウムを油溶性ポリマーの酸が中和される量を徐々に加えた後、80℃まで昇温させ、攪拌しながら水30部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分24%の着色微粒子分散物を調製した。以下、これを着色微粒子分散物（B-12）と略記する（表1）。

【0229】

【表1】

(47)

91

分散物 No.	油溶性ポリマー (1)	分子量 Mn	酸含有量 mmol/g	染料 (2)	(1) : (2)	固形分 重量%	粒子径 nm
B-1	PA-14	12500	2.07	D-1	6:4	15	62
B-2	PA-19	24000	0.69	D-7	7:3	20	70
B-3	PA-22	23000	1.39	D-10	7:3	20	68
B-4	PA-26	18000	1.74	D-12	6:4	15	80
B-5	PA-19	24000	0.69	D-13	6:4	15	58
B-6	PA-36	52000	0.48	D-15	6:4	15	47
B-7	PC-10	16000	0.08	D-18	6:4	15	88
B-8	PC-10	18000	0.08	D-47	7:3	20	61
B-9	PA-26	18000	1.74	D-1	7:3	20	55
B-10	PA-28	31000	1.74	D-15	7:3	20	50
B-11	PA-19	24000	0.69	D-15	*1)	24	82
B-12	PC-10	16000	0.08	D-15	*2)	30	66
B-13	PA-19	24000	0.69	H-2	6:4	15	60

\*1) (1) : (2) : (S-2) = 12:5:3

\*2) (1) : (2) : (S-2) : (S-24) = 3:1:0.5:0.5

【0230】なお、表中の粒径は、体積平均径を示す（マイクロトラックUPA150；日機装（株）社製で測定）。

【0231】<試料1の作製>前記の製造例1で調製した着色微粒子分散物（B-1）42部に、ジエチレングリコール8部、グリセリン8部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル5部、硫酸ヘキサエチレングリコールモノドデシルエーテルナトリウム0.5部、ジ（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム0.5部、及びイオン交換水36部を混合し、0.45μmのフィルターによって濾過し、水性のインクジェット用インクを調製した（表2）。

【0232】<試料2～12の作製>前記の試料1の作製において、前記着色微粒子分散物（B-1）を、前記の製造例2～12で調製した着色微粒子分散物に代えた以外は前記の実施例1と同様な方法でインクジェット用インクを調製した。（表2）

【0233】<試料13の作製>油溶性染料（D-1）6.4g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム8.0gを例示高沸点有機溶媒（S-4）7.7g、油溶性ポリマー（PA-19 酸含有量0.69mmol/g）19.0g、及び酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。溶解させる途中で油溶性ポリマーの酸が中和される量の2mol/L水酸化ナトリウムを徐々に添加した。この液に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中滴型の粗粒子分散物を作製した。次に、この粗微粒子分散物をマイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC）にて600barの圧力で5回通過させて微粒子化を行なった。更に出来上がった乳化物をロータリーエバボレーターにて酢酸エチルの臭気がなくなるまで脱溶媒を行なった。こうして得られた油溶性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン50g、SURFYNOL465（Air Products

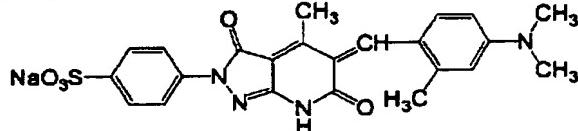
t s & Chemicals社）7g、脱イオン水900mlを添加してインクを作製した。

【0234】<比較試料1の作製>下記比較染料（H-1）6部に、ジエチレングリコール10部、グリセリン8部、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル10部、ジエタノールアミン1部、及び、イオン交換水65部を混合し、0.2μmのフィルターによって濾過しインクジェット用インクを調製した。

### 【0235】

#### 【化45】

H-1

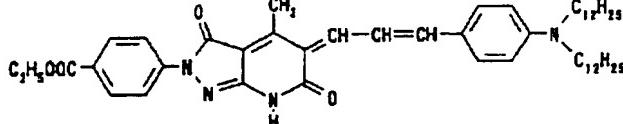


【0236】<比較試料2の作製>下記油溶性染料（H-2）を用いて製造例2の類似の方法で着色微粒子分散物（B-13）を製造した（表1）。次に前記試料1の作製において、前記着色微粒子分散物（B-1）を（B-13）に代えた以外は、前記試料1の作製と同様にインクジェット用インクを調製した（表2）。

### 【0237】

#### 【化46】

H-2



【0238】（画像記録及び評価）以上の各実施例及び比較例のインクジェット用インクについて、下記評価を行った。その結果を表2に示した。なお、表2において、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光

(48)

93

性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター（EPSON（株）社製；PM-700C）でフォト光沢紙（富士写真フィルム（株）製；インクジェットペーパー、フォトグレード）に画像を記録した後で評価したものである。

【0239】<色調>記録した画像を観察し、A（良好）、B（不良）として、二段階で評価した。

【0240】<紙依存性>前記フォト光沢紙に形成した画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合をA（良好）、両画像間の差が大きい場合をB（不良）として、二段階で評価した。  
10

【0241】<耐水性>前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、30秒間水に浸漬し、室\*

94

\*温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階で評価した。

【0242】<耐光性>前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター（アトラスC. I 65）を用いて、キセノン光（85000lx）を3日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、染料残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1.1.5及び2.0の3点で測定した。何れの濃度でも染料残存率が70%以上の場合はA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0243】

【表2】

試料No.	着色微粒子分散物	色調	紙依存性	耐水性	耐光性	備考
試料1	B-1	A	A	A	A	本発明
試料2	B-2	A	A	A	A	本発明
試料3	B-3	A	A	A	A	本発明
試料4	B-4	A	A	A	A	本発明
試料5	B-5	A	A	A	A	本発明
試料6	B-6	A	A	A	A	本発明
試料7	B-7	A	A	A	A	本発明
試料8	B-8	A	A	A	A	本発明
試料9	B-9	A	A	A	A	本発明
試料10	B-10	A	A	A	A	本発明
試料11	B-11	A	A	A	A	本発明
試料12	B-12	A	A	A	A	本発明
試料13	—	A	A	A	A	本発明
比較試料1	—	A	B	C	B	比較例
比較試料2	B-13	B	B	B	B	比較例

【0244】表2から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは、粒径が小さく、印字適性に優れ、発色性・色調に優れ、紙依存性がなく、耐水性、耐光性に優れていた。

【0245】[実施例2] 実施例1の試料1と同様な作製方法で油溶性染料D-14、D-16、D-26、D-31、D-43、D-65、D-66、D-68、D-69、及びD-74を評価した結果、実施例1と同様な結果が得られた。

【0246】[実施例3]

<試料101の作製>油溶性染料（D-1）6.4g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム8.0gを、例示高沸点有機溶媒（S-2）4.8g、例示高沸点有機溶媒（S-11）8.0g及び酢酸エチル50ml中に70°Cにて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次に、この粗粒分散物を、マイクロフルイダイヤー（MICROFLUIDEX INC）にて600barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更に出来上がった乳化物

をロータリーエバボレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン50g、SURFYNOL 465（Air Products & Chemicals社）7g、脱イオン水900mlを添加してインクを作製した。

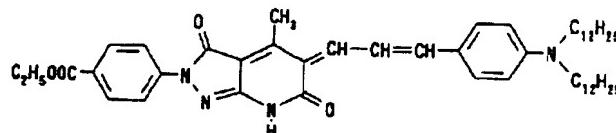
【0247】<試料102～109の作製>試料101の油溶性染料（D-1）を表3の油溶性染料に変更した以外は試料101と同様に作製した。

【0248】<比較試料110の作製>試料101の油溶性染料（D-1）を下記化合物H-2に変更した以外は試料101と同様に作製した。

【0249】

【化47】

H-2



(49)

95

【0250】こうして得られた試料101～試料110の乳化分散インクの体積平均粒子サイズをマイクロトラックUPA(日機装株式会社)を用いて測定した。この結果を表3に示した。

【0251】次にインク試料101～109、比較試料

試料番号	油溶性染料	粒径 (nm)	紙依存性	耐水性	耐光性	備考
EPSONライト インク	—	—	A	B	B	比較例
試料101	D-53	48	A	A	A	本発明
試料102	D-16	63	A	A	A	本発明
試料103	D-17	71	A	A	A	本発明
試料104	D-22	66	A	A	A	本発明
試料105	D-4	72	A	A	A	本発明
試料106	D-60	80	A	A	A	本発明
試料107	D-61	101	A	A	A	本発明
試料108	D-74	91	A	A	A	本発明
試料109	D-75	52	A	A	A	本発明
試料101	H-2	78	B	B	B	比較例

【0253】表3から明らかなように、実施例のインクジェット用インクは発色性、色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性及び耐光性に優れるものであった。

【0254】【実施例4】実施例2で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850(CANON社製)のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例2と同様な評価を行ったところ、実施例2と同様な結果が

101及びEPSONライトインクを実施例1と同様に評価した。結果を表3に示す。

【0252】

【表3】

得られた。

【0255】

【発明の効果】本発明によれば、前記従来のインクにおける欠点を解消し、耐水性、耐光性、保存安定性、色再現性、記録濃度、記録画質等に優れ、紙依存性なく記録し得る着色組成物、該着色組成物を含むインクジェット用インク、及び該インクジェット用インクを用いたインクジェット記録方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

C09D 11/00

F I

テーマコード(参考)

B41J 3/04

101Y

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01

2H086 BA53 BA55 BA56 BA60  
4H056 CA01 CC02 CC08 CE02 CE03  
CE07 DD03 FA01  
4J039 AD03 AD09 AD10 AD12 AE04  
AE06 AE07 BC20 BC29 BC33  
BC36 BC50 BC51 BC52 BC55  
BC56 BC65 BC74 BC75 BC79  
BE07 BE12 BE29 CA06 EA24  
EA35 EA37 EA38 EA44 GA24

